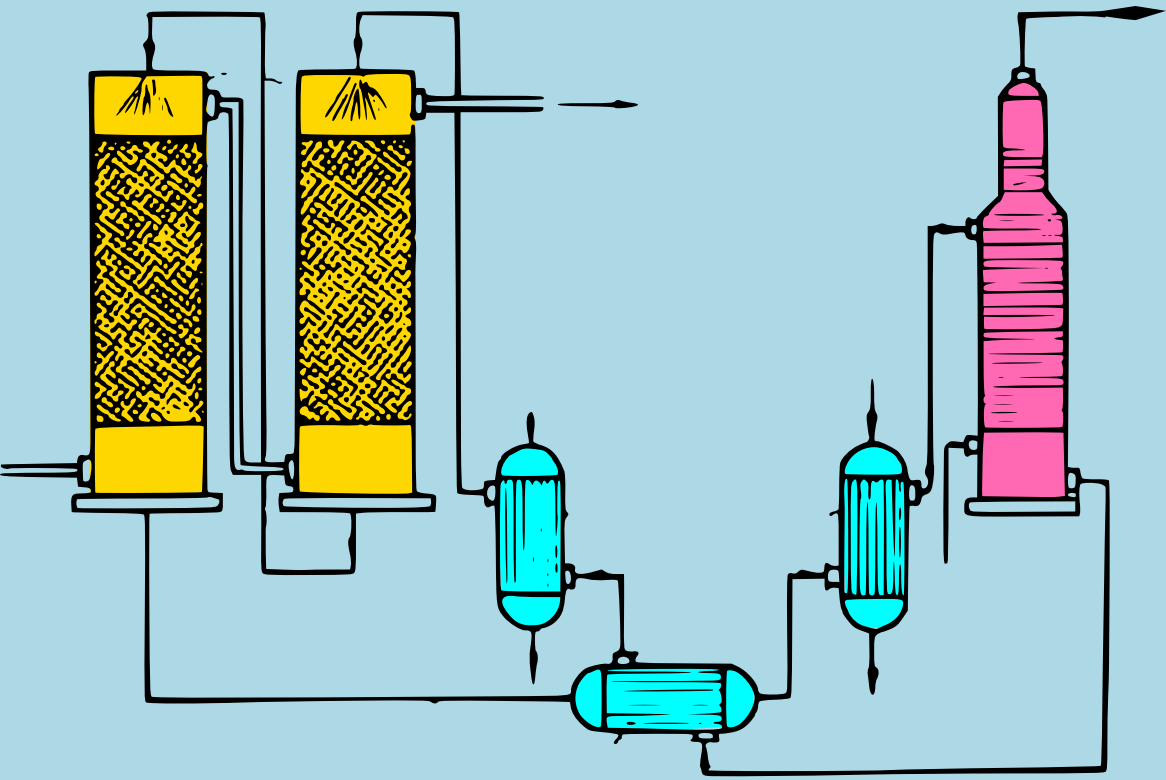
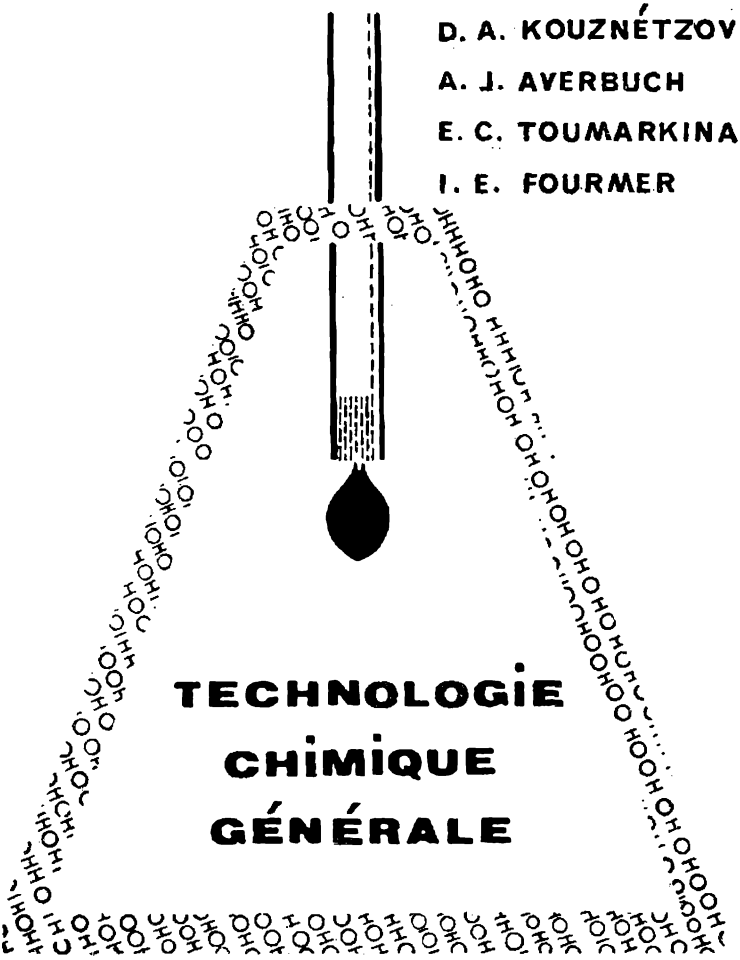
I.P . Moukhlenov, D.A. Kouznétzov, A.J. Averbuch,
E. C. Toumarkina I.E. Fourmer

TECHNOLOGIE CHIMIQUE GÉNÉRALE



Éditions Mir Moscou

I. P. MOUKHLENOV
D. A. KOUZNÉTZOV
A. J. AVERBUCH
E. C. TOUMARKINA
I. E. FOURMER



TECHNOLOGIE CHIMIQUE GÉNÉRALE

ÉDITIONS
—ÉCOLE SUPÉRIEURE—
MOSCOU■1969

Traduit du russe par Y. V. Konorov

3-14-2
251-69

PRÉFACE

A l'heure actuelle la chimie pure et la chimie industrielle connaissent toutes deux un développement très intense: élaboration de nouveaux procédés de fabrication, modernisation de leur équipement technique et groupement de diverses industries chimiques.

Les entreprises chimiques modernes se présentent en règle générale, sous forme d'unités industrielles où les différents procédés chimiques sont groupés d'une façon compliquée, en vue d'une utilisation complexe des matières premières pour la fabrication de semi-produits variés indispensables pour l'obtention du produit final. On combine encore les divers procédés de fabrication selon la communauté des processus principaux et celle des appareils utilisés.

Il est caractéristique que parallèlement à la croissance rapide du nombre de procédés chimiques s'opère leur typisation, autrement dit on a tendance à utiliser dans différentes industries des techniques, des appareils et des procédés de fabrication semblables.

Pour pouvoir diriger un procédé de fabrication combiné et généraliser l'expérience des autres industries chimiques afin de tirer parti des techniques les plus rationnelles qu'elles emploient, il faut former des cadres techniques hautement qualifiés connaissant parfaitement les lois générales et les méthodes types de la chimie industrielle.

C'est pourquoi le cours de technologie chimique générale acquiert, aujourd'hui, toute son importance dans la préparation d'ingénieurs chimistes.

La science de la technologie chimique industrielle se développe au fur et à mesure qu'évoluent les procédés chimiques de fabrication.

Au début, cette science étudiait indifféremment les réactions chimiques et physiques qui se passaient au cours des procédés de fabrication. Mais avec le développement de la science l'étude et la généralisation des connaissances des réactions physiques apparurent comme étant beaucoup plus simples que celles des réactions chimiques. Il fut alors possible d'établir des lois générales des réactions physiques qui constituèrent un cours spécial: « Processus réactionnels et appareils en technologie chimique industrielle ». Dans ce cours sont examinés successivement les procédés hydrodynamiques, thermiques, mécaniques, frigorifiques et de diffusion, ainsi que l'appareillage correspondant.

L'étude des processus chimiques et des principaux types d'appareillage réactionnel constitue toujours l'une des principales tâches de la technologie chimique générale.

La formation de spécialistes possédant de larges connaissances en technologie chimique n'exige pas une étude approfondie d'un très grand nombre d'industries chimiques existantes.

Ce qui importe avant tout c'est que le futur spécialiste connaisse bien les lois générales qui régissent les réactions chimiques, les principaux types de ces réactions ainsi que les types essentiels d'appareils utilisés. L'interdépendance des processus réactionnels, ainsi que leur complétement en appareillage nécessaire peuvent être étudiés sur l'exemple d'un nombre relativement restreint d'industries existantes en fonction de la spécialisation du futur ingénieur.

Dans le présent cours, les auteurs se sont attachés à exposer brièvement les lois principales de la chimie industrielle et à étudier les types essentiels de procédés de fabrication.

Dans la partie générale on montrera l'importance et le développement de l'industrie chimique, les problèmes des matières premières et des sources d'énergie, les lois essentielles auxquelles obéissent ces procédés de fabrication, les principaux types de systèmes de réaction et d'appareils utilisés (systèmes homogènes et systèmes hétérogènes, réactions à haute température, réactions utilisant la présence de catalyseurs, etc.).

L'application des principes généraux, des lois et des méthodes exposés dans la première partie du présent ouvrage sera étudiée sur des exemples concrets empruntés à la pratique de tous les jours de l'industrie chimique. D'ailleurs, ces procédés de fabrication seront décrits en détails dans les parties II et III du cours.

La partie II traite les questions relatives à l'industrie des corps minéraux, tandis que la partie III celles de l'industrie des corps organiques. En outre, sur des exemples concrets empruntés aux différentes branches de ces industries seront montrés les liens étroits existant entre les réactions chimiques et les phénomènes physiques dans le cadre de divers schémas technologiques considérés.

L'enseignement théorique doit être obligatoirement complété par des travaux pratiques de laboratoire qui permettront aux étudiants de mieux se familiariser avec les notions techniques en usage dans l'industrie chimique moderne.

De cette façon les étudiants consolident leurs connaissances théoriques, s'initient aux éléments de la recherche technologique et aux modes de contrôle et d'analyse industriels.

Les différents chapitres du présent ouvrage ont été écrits par les auteurs suivants: les chapitres I, II, IV et IX par I. P. Moukhlenov; les chapitres VII et VIII par I. P. Moukhlenov et E. C. Toumarkina; les chapitres III, XIII, XIV et XVII par I. E. Fourmer; les chapitres V, XVIII et XIX par A. J. Averbuch; les chapitres VI, XII et XV par E. C. Toumarkina; les chapitres X, XI et XVI par D. A. Kouznétzov. Le cours est rédigé sous la direction de I. P. Moukhlenov.

Partie I

INTRODUCTION

La technologie est la science qui étudie les moyens et les processus de transformation des produits de la nature en produits de consommation ou en moyens de production. Dans l'industrie chimique à partir des produits naturels, constituant la matière première, on prépare essentiellement des moyens de production tels que: acides, alcalis, sels, caoutchouc synthétique, matières plastiques, etc... Ainsi, le sel de cuisine constitue la matière première naturelle pour la préparation de la soude qui, en général, n'est pas toujours utilisée comme produit de consommation directe, mais plutôt de moyen de production, par exemple, pour la préparation de l'aluminium à partir des bauxites ou pour la préparation de la soude caustique.

En technologie on distingue deux branches: la technologie mécanique et la technologie chimique. La première étudie les processus dans lesquels la matière de départ change de forme ou d'aspect extérieur, ainsi que ses propriétés physiques; tandis que la seconde a trait aux changements profonds intervenant dans la composition, les propriétés, ainsi que dans la structure interne de la matière. Toutefois, cette distinction n'a rien d'absolu; en effet, au cours de transformations de l'aspect extérieur d'une matière il y aura aussi des changements de sa composition et de ses propriétés chimiques. Ainsi, la fonderie devrait faire partie de la technologie mécanique, cependant, au cours du moulage des métaux il se produit également des réactions chimiques. Tandis que dans tous les procédés industriels les réactions chimiques sont toujours accompagnées de transformations mécaniques.

La technologie chimique se subdivise à son tour en technologie des corps non organiques ou minéraux et en technologie des corps organiques. Ces deux technologies auront en commun les principes généraux et les lois régissant toutes les réactions; ces lois et principes généraux seront étudiés dans la première partie du cours.

CHAPITRE I

IMPORTANCE ET DÉVELOPPEMENT DE L'INDUSTRIE CHIMIQUE

1. Importance de l'industrie chimique

L'industrie chimique prépare des milliers de produits divers sans lesquels on ne peut concevoir aujourd'hui l'existence d'une société moderne. Citons quelques exemples.

C'est ainsi que la transformation par l'industrie chimique des combustibles minéraux naturels, tels que la houille, le pétrole, le gaz naturel, la tourbe, les schistes bitumineux fournit à l'économie nationale des produits de première nécessité tels que la coke, les carburants pour moteurs, les huiles de graissage, les gaz combustibles et de nombreux autres produits organiques. Aucune des branches de l'industrie métallurgique, y compris les constructions mécaniques, n'auraient pu se développer sans l'utilisation du coke. En l'absence d'essence, de ligroïne et d'autres carburants, le fonctionnement des transports par avion et par route n'aurait pu être tel qu'il est aujourd'hui. Le rôle joué par les gaz combustibles en tant que combustible sans cendres ni fumée dans la vie domestique actuelle et dans l'industrie est d'une importance considérable.

A partir de produits organiques issus de la transformation du gaz naturel, du pétrole, de la houille, de la tourbe et des schistes bitumineux, on obtient des matières colorantes, des vernis, des produits pharmaceutiques, de l'alcool, des matières explosives et bien d'autres substances qui trouvent leur application dans la vie courante et dans de nombreuses branches d'industrie.

Parmi les substances obtenues à partir des produits de transformation des combustibles naturels il faut citer, tout particulièrement, les matières synthétiques de poids moléculaire élevé qui acquièrent chaque jour de plus en plus d'importance, parmi lesquelles les résines synthétiques, produits de base de l'industrie des matières plastiques, des fibres synthétiques et du caoutchouc.

D'autres produits de base jouent aussi un rôle important dans les diverses branches de l'industrie chimique moderne comme par exemple l'ammoniac et l'acide azotique obtenus tous deux à partir de la houille

(ou le gaz naturel), l'eau et l'air, et qui, à leur tour, constituent la matière première pour la fabrication des engrais et des produits synthétiques variés.

L'acide sulfurique, obtenu à partir de minéraux tels que la pyrite et le soufre, trouve son application dans de nombreuses industries modernes. C'est ainsi, que dans l'industrie des superphosphates et des engrais phosphorés, il sert d'agent dissolvant des apatites et des phosphorites insolubles dans l'eau. Les industries des métaux non ferreux, des constructions mécaniques, des textiles, du cuir et les industries alimentaires utilisent également l'acide sulfurique et ses nombreux sels. Les véhicules automobiles emploient l'acide sulfurique dans les accumulateurs au plomb.

A partir du sel de cuisine, on obtient l'acide chlorhydrique, le carbonate de sodium, la soude caustique, le chlore qui sont utilisés à leur tour dans la préparation de l'aluminium, du verre, du savon, du papier, des tissus de coton et de laine, des matières plastiques et des fibres synthétiques.

La transformation chimique du bois fournit tout un ensemble de produits de valeur: les fibres artificielles, le papier, les matières plastiques, la poudre sans fumée, le charbon actif, l'acide acétique, les alcools méthylique et éthylique, l'essence de térébenthine, la colophane, l'acétone, les additifs améliorant les caractéristiques des carburants pour moteur.

Les procédés chimiques sont employés également pour obtenir les corps radioactifs qui sont à l'origine de la production de l'énergie nucléaire.

L'application des méthodes chimiques dans les diverses branches d'industrie a permis de mener d'une façon plus rationnelle les procédés techniques de fabrication, d'utiliser au maximum les matières premières, tout en réduisant leurs pertes. Une telle application de méthodes chimiques dans l'industrie constitue donc un pas marqué vers le progrès technique, et tout particulièrement dans la branche du travail des métaux.

A l'heure actuelle, l'agriculture intensive utilise une large gamme de produits chimiques en tant qu'engrais, produits toxiques, comme moyen de lutte contre les parasites et les maladies des plantes, produits herbicides pour la destruction des mauvaises herbes.

2. Principales tendances dans le développement de la technique chimique

Le développement de l'industrie chimique est déterminé essentiellement par le niveau de perfectionnement de sa technique. Or, le développement de la technique en industrie chimique se fait à peu près dans le même sens que dans les autres industries.

Les principales tendances, étroitement liées les unes aux autres, dans le développement de la technique chimique sont les suivantes:

1) utilisation au maximum de l'appareillage existant;

2) mécanisation des travaux pénibles;

3) automation et direction à distance des processus technologiques;

4) remplacement des processus discontinus par des processus continus.

L'utilisation au maximum de l'appareillage existant est un des facteurs importants du progrès de la technique. En effet, ce facteur équivaut à un accroissement du rendement de l'appareillage, qui veut dire également un accroissement du rendement de la main-d'œuvre.

Ce qui caractérise le travail d'une machine, d'un appareil, d'un atelier, d'une usine, c'est son rendement. On appelle rendement la quantité de produit fabriqué ou de matière première transformée par unité de temps. Le rendement peut être mesuré de différentes façons, par exemple, en kg par heure ou en tonne par 24 heures, ou encore, en mètre cube par 24 heures, etc... Pour pouvoir comparer le travail d'appareils de types et de dimensions différents mais exécutant tous les mêmes opérations on applique la notion d'intensité de travail. On désigne ainsi le rendement d'un appareil en fonction d'une grandeur quelconque qui caractérise ses dimensions; généralement, pour calculer l'intensité de travail on établit la valeur du rendement par rapport au volume occupé par l'appareil, ou par rapport à la surface de son encombrement. L'intensité de travail est donnée en kg par heure et par m^3 du volume occupé par l'appareil (kg/h m^3), ou en tonnes par 24 heures et par m^2 de section de l'appareil (t/24h m^2).

L'accroissement de l'intensité est obtenu:

1) par l'amélioration de l'exécution constructive des machines et des appareils;

2) par le perfectionnement des processus technologiques menés dans des appareils de type considéré.

L'intensité de travail d'un appareil est proportionnelle à la vitesse à laquelle se fait le processus, c'est pourquoi on cherchera à donner à l'appareil une construction et un régime technologique tels que la vitesse du processus soit maxima.

Dans les machines et appareils de construction moderne l'intensité des processus chimiques est accrue (par rapport aux appareils de construction ancienne) essentiellement grâce à un brassage intense et une augmentation de la surface de contact des corps en réaction se trouvant à l'état d'agrégation varié (solide, liquide, gaz). L'amélioration constructive des appareils va souvent de pair avec la mécanisation et l'automation de leur fonctionnement.

Les principaux moyens technologiques pour augmenter l'intensité de travail d'un appareil donné sont en élevant la température, la pression et la concentration des corps réagissants en combinaison

avec l'émploi de catalyseur et le brassage des corps pendant la réaction. Par contre, certaines réactions exigent pour accroître leur vitesse, une diminution de la température, de mener la réaction sous vide et de diminuer également la concentration des corps en présence. C'est pourquoi dans l'industrie chimique la marge de température utilisée pour mener les réactions s'échelonnera-t-elle depuis le zéro presque absolu jusqu'à plusieurs milliers de degrés et même dans des cas spéciaux, cette température pourra atteindre plusieurs centaines de milliers de degrés. Quant à la pression régnant à l'intérieur des appareils industriels, elle pourra varier depuis le vide presque absolu jusqu'à 2000 atm. Parfois aussi on applique des courants électriques à haute tension supérieurs à 100 000 V.

Toutefois, l'utilisation de très hautes ou très basses températures, de pressions ou tensions est souvent limitée par la résistance des matériaux employés à la construction de l'appareillage, par la décomposition chimique éventuelle des corps en réaction et enfin, parl'efficacité économique des facteurs intensifiants.

Les moyens par lesquels l'on pourrait accroître l'intensité d'une réaction seront examinés dans les différents chapitres de ce cours.

Par mécanisation, on désigne le remplacement d'un travail manuel de l'homme par celui de machine. La mécanisation d'un procédé industriel a pour conséquence d'accroître le rendement du travail par suite de l'intensification du fonctionnement de l'appareillage ou de la réduction de la main-d'œuvre. Dans l'industrie chimique actuelle la plupart des procédés essentiels sont complètement mécanisés. Par contre, les opérations de chargement des matières premières ou de déchargement des produits fabriqués ainsi que la manipulation des matériaux, restent encore souvent à mécaniser ; la mécanisation de ces stades de fabrication constitue donc la principale tâche de l'heure actuelle.

Automation c'est l'ensemble de moyens techniques appliqués à un processus industriel par lesquels il devient possible d'effectuer toutes les opérations sans l'intervention de l'homme, celui-ci n'étant là que pour les surveiller. Ainsi l'automation nous apparaît comme étant une mécanisation réalisée au plus haut degré, permettant ainsi d'augmenter très sensiblement le rendement du travail et la qualité d'un produit fabriqué, ainsi que d'obtenir de bons facteurs économiques de la production. Pour réaliser l'automation d'un processus il est nécessaire d'avoir 3 éléments principaux, à savoir : un mesureur (ou jauge), un régulateur et un mécanisme exécuteur. Le mesureur, enregistrant un paramètre quelconque du processus technologique, transmet une impulsion au régulateur qui, après comparaison de la valeur reçue avec celle de service, transmet, en cas de déviation, un ordre au mécanisme exécuteur.

Dans l'industrie chimique l'appareil de mesure sert généralement à mesurer la température, la concentration d'une substance ou la vitesse d'un courant de gaz ou de liquide à l'entrée ou à la sortie

de l'appareil réactionnel. Tandis que le mécanisme exécuteur exerce une action régulatrice sur le paramètre enregistré par le mesureur. Ainsi, dans le cas d'une automation, les diverses étapes du processus se font rigoureusement dans des conditions bien déterminées, sans aucune déviation, comme cela a souvent lieu au cours d'un réglage à la main. Une ligne de fabrication totalement automatisée nécessitera l'emploi des appareils d'automation variés. Pour les opérations délicates, de l'exactitude desquelles dépendra la qualité d'un produit, la température du processus chimique, on utilisera des calculatrices électroniques qui reçoivent les informations de la marche du processus qui leur sont transmises par les divers instruments de mesure, calculant les conditions optima et transmettant ensuite les ordres aux mécanismes exécuteurs. C'est ainsi que la technique cybernétique a trouvé son application dans l'industrie chimique.

Toutefois, il n'est pas toujours facile ou rationnel d'automatiser totalement un processus. Dans ce cas, on se contentera d'installer un poste de commande à distance.

La commande à distance est pour ainsi dire une automation incomplète, dans laquelle on utilisera des mesureurs et des mécanismes exécuteurs, tandis que le rôle du régulateur sera rempli par l'homme. La marche du processus est ainsi dirigée par l'homme à distance (par exemple, à partir d'un tableau de commande) qui déclenche les mécanismes exécuteurs d'après les indications du mesureur. Parfois la commande à distance s'avère nécessaire pour contrôler le fonctionnement d'un système automatique.

Remplacement des processus périodiques par des processus continus. Cette tendance de remplacer les processus périodiques par des processus continus est tout à fait caractéristique pour l'industrie chimique en voie de progrès technique.

On appelle **processus périodique,** un processus dans lequel une certaine quantité de matière première est chargée dans l'appareil, y subit toute une série de transformations et en sort sous forme d'un produit fabriqué. Ainsi, depuis l'instant de la mise en charge de l'appareil et jusqu'au moment de la sortie du produit fabriqué, il s'écoule un certain temps. Pendant le temps du chargement et du déchargement l'appareil ne fonctionne pas (temps mort). L'exécution de ces deux opérations (de chargement et de déchargement) nécessite un gros effort de travail manuel. En effet, la mécanisation de ces manutentions est rendue difficile par le fait que pour les exécuter il faut disposer d'un appareillage de manutention à fonctionnement périodique et d'une puissance de beaucoup supérieure à celle nécessaire pour exécuter les mêmes opérations d'une façon continue.

Quant à appliquer l'automation à un processus périodique, c'est d'autant plus compliqué que les facteurs d'après lesquels a lieu une automation — température, pression, concentration des corps varient sans cesse pendant toute la période de réaction. En effet, au cours d'un processus, la température et la pression s'élèvent au départ, pour

diminuer vers la fin ; par contre, la concentration des corps en présence diminue sans cesse, mais dans des proportions différentes. Les processus périodiques sont, en outre, difficiles à mener d'une façon régulière, il en résultera que la qualité du produit fabriqué ne sera pas uniforme. Ajoutons encore que la durée du cycle, c'est-à-dire la durée d'un processus périodique est toujours plus longue que celle d'un processus continu ; de plus les dépenses d'énergie nécessitées par un processus périodique y seront plus élevées. Toutes ces considérations nous incitent aujourd'hui à abandonner les processus périodiques et à les remplacer par des processus continus.

Par **processus continu** on désigne des processus dans lesquels l'entrée dans l'appareil de la matière première et la sortie des produits fabriqués se font d'une façon continue (ou par lots successifs) et ceci pendant un temps prolongé. En outre, ces processus technologiques se déroulent parallèlement aux opérations auxiliaires de chargement et de déchargement des matières. Au cours d'un processus continu il n'existe pas de temps mort et le rendement des appareils est nettement meilleur que dans un processus périodique. De plus la température, la pression, la concentration des corps réagissants s'y maintiennent constantes, ce qui facilite le contrôle de la marche de l'installation, donne la possibilité de mécaniser les opérations de chargement et de déchargement, d'automatiser le processus dans son ensemble.

En ce qui concerne la qualité des produits fabriqués elle est plus suivie dans un processus continu, en outre il devient plus aisé d'utiliser rationnellement la chaleur de la réaction et les résidus de fabrication, par exemple, les gaz, du fait que leur sortie des appareils se fait d'une façon uniforme.

Aujourd'hui, la plupart des usines chimiques travaillent en continu ; ce qui reste encore des processus discontinus, ils seront progressivement remplacés par des processus continus.

Toutefois, il n'est guère encore possible, à l'heure actuelle, de remplacer en une seule fois tous les processus périodiques existant par des processus continus ; car, dans certains cas, cela entraînerait une dégradation de la qualité des produits fabriqués (cas des opérations de cokéfaction), tandis que dans d'autres, l'industrie ne dispose encore pas de moyens efficaces permettant de mécaniser et d'automatiser les divers processus surtout en ce qui concerne les installations de faible rendement et à encombrement réduit.

Etant donné que les tendances mentionnées du développement de la technologie chimique sont étroitement liées les unes aux autres, il s'avérera nécessaire de mettre à profit de façon complexe tous les moyens qui seront à notre disposition pour améliorer l'efficacité de tel ou tel procédé chimique de fabrication. Les progrès techniques doivent aller de pair avec les progrès d'organisation et de direction de la production.

Un moyen nouveau d'une efficacité considérable qui peut être appliqué à nombre de processus c'est la technique atomique. En

utilisant l'énergie atomique il devient possible d'obtenir des températures qui, autrefois, étaient considérées comme ne pouvant jamais être atteintes, de l'ordre de centaines de milliers et de millions de degrés ; sous l'effet des radiations ionisantes la vitesse de beaucoup de réactions chimiques se trouve accélérée, alors qu'en utilisant des isotopes radioactifs il devient plus aisé d'automatiser les divers processus.

3. Prix de revient d'un produit chimique et facteurs économiques déterminant la bonne marche d'une entreprise

L'accroissement de rendement d'une ligne de fabrication doit aller de pair avec une haute qualité du produit obtenu et un prix de revient le plus bas possible, ainsi qu'avec un progrès dans les conditions de travail des ouvriers. Par conséquent, lors d'un projet de construction d'un appareil et la fixation des paramètres d'un régime technologique on doit tenir compte de tous les facteurs signalés ci-dessus. C'est pourquoi, l'on ne peut considérer comme rationnel un régime d'un appareil, bien que fonctionnant dans des conditions optima du point de vue vitesse du processus technologique, mais donnant un produit de basse qualité avec, en même temps, un prix de revient élevé et des mauvaises conditions de travail.

Ce qui détermine la qualité d'un produit c'est sa pureté ou sa concentration en éléments utiles. Pour les produits à poids moléculaire élevé il faut y ajouter le facteur structure moléculaire ainsi que leurs propriétes physico-chimiques correspondantes.

La production de substances pures ou concentrées est non seulement importante du point de vue de leur qualité première. En effet, ces produits sont souvent utilisés non comme des produits finis, mais comme des matières premières ou des moyens de fabrication. Or, l'industrie chimique est justement une industrie qui produit des matières premières ou des semi-produits qui, à leur tour, serviront de base pour la fabrication d'autres produits. Par ailleurs, la production de gros tonnages de produits à concentration élevée est également économique du point de vue transport. Par exemple, il serait tout à fait possible de doubler la concentration en éléments actifs des engrais minéraux par rapport à celle utilisée actuellement. L'effet économique en serait une réduction des moyens de transport ferroviaire de 500 000 wagons de marchandise à 2 essieux par an pour une distance moyenne de transport de 500 km. C'est pourquoi dans l'industrie chimique on tend de plus en plus à fabriquer des produits concentrés en éléments actifs tels que : engrais minéraux, acides, alcalis, etc.

La qualité de tout produit chimique, c'est-à-dire sa composition et ses propriétés, doit satisfaire aux conditions prévues par les normes d'Etat. Ces normes sont établies en tenant compte des exigences du

consommateur et des possibilités de l'industrie. Il arrive parfois qu'un produit donné peut avoir plusieurs normes selon les demandes du consommateur, mais encore faut-il que ces normes ne sortent pas du domaine du possible pour l'industrie. Ainsi pour l'acide sulfurique, il existe diverses normes selon l'usage auquel il est destiné : a) pour les besoins de l'industrie des produits alimentaires, b) pour la charge des accumulateurs, c) pour les réactions de nitration et pour d'autres usages industriels.

L'établissement du **prix de revient** d'un produit est étudié en détail dans le cours d'économie politique et dans le cours d'économie d'industrie chimique. Ici, nous n'allons examiner que les notions essentielles sur le prix de revient.

On désigne par p r i x d e r e v i e n t g l o b a l o u g é n é r a l, l'expression monétaire des frais d'une entreprise pour la fabrication et la vente d'un produit. Quant aux frais de l'entreprise se rapportant uniquement aux frais de fabrication du produit, on les désigne par p r i x d e r e v i e n t u s i n e. La proportion entre les diverses espèces de frais faisant partie intégrante du prix de revient en constitue la structure.

Le prix de revient usine est formé des éléments suivants :

1) prix des produits entrant directement dans la réaction chimique du processus : matières premières, semi-produits et matières de base * ;

2) prix du combustible et de l'énergie utilisés pour les besoins du processus ;

3) salaire des ouvriers occupés directement à cette fabrication ;

4) frais d'amortissement, exprimés en valeur monétaire de l'usure des principaux moyens de production : bâtiments, constructions diverses, appareillage, etc... ;

5) frais d'atelier constitués par les frais d'entretien et de réparation des principaux moyens de production (y compris les salaires des ouvriers occupés à ces travaux d'entretien et de réparation), ainsi que les salaires du personnel administratif de l'atelier, les frais d'inspection et de sécurité de travail ;

6) frais généraux de l'usine.

Du prix de revient du produit de base on déduit la valeur des produits secondaires obtenus de la même matière première.

Pour le calcul d'un prix de revient, c'est-à-dire les frais par unité de produit, on se sert généralement de c o e f f i c i e n t s d ' u t i l i s a t i o n des matières premières, des produits divers, du combustible, d'énergie tous exprimés en unités naturelles (par exemple,

---

* Dans le calcul d'un prix de revient on désigne par m a t i è r e p r e m i è r e une matière qui n'a pas encore subi de traitement industriel quelconque ; par s e m i - p r o d u i t, une matière première ayant subi un préalable traitement par l'usine même et, enfin, par m a t i è r e d e b a s e, une matière première ayant subi un traitement préalable quelconque dans une usine autre que celle où elle sera transformée, autrement dit, c'est une matière première qui provient de l'extérieur.

en tonnes de matière première par tonne du produit obtenu), ensuite, connaissant le prix unitaire de la matière première, des produits divers et des autres éléments entrant dans la formation du prix de revient, on calcule ce prix de revient.

La valeur des frais pour chacun des éléments du calcul d'un prix de revient est extrêmement variable suivant le genre de production. La plupart du temps l'élément principal du prix de revient est constitué par la matière première qui, dans l'industrie chimique, occupe de 60 à 70 % de sa valeur. Le combustible et l'énergie ne constituent à eux deux que les 10 % ; alors que dans les industries électrothermiques et électrochimiques, au contraire, l'énergie électrique constitue l'élément le plus important des frais de production.

Par la considération des divers éléments entrant dans la formation du prix de revient d'un produit, on peut déterminer les moyens susceptibles d'en diminuer la valeur. Pour celà on devra utiliser les moyens et les régimes technologiques diminuant la valeur des coefficients d'utilisation des matières premières, rechercher des matières premières meilleur marché. Un moyen sûr et efficace pour diminuer le prix de revient d'un produit c'est l'application de la méthode de traitement complexe qui consiste à utiliser tous les composants d'une matière première.

Un autre moyen efficace intervenant également dans la diminution de la valeur de tous les éléments du prix de revient, c'est l'utilisation intense des appareils, par exemple, en remplaçant une ligne de production périodique par une à régime continu, ou encore en automatisant une production donnée. Cependant l'intensification d'une production donnée pourra, parfois, soit déterminer une élévation de la valeur des coefficients d'utilisation de la matière première et du combustible tout en diminuant les autres éléments du prix de revient, soit élever le prix de l'amortissement. Dans ce cas seul le calcul complet du prix de revient, avec détermination détaillée des éléments de chaque poste, pourra décider de l'intérêt que l'on aura à intensifier une ligne de fabrication considérée. En cherchant à diminuer un prix de revient, il ne faut jamais perdre de vue les facteurs qualité du produit obtenu, ainsi que les conditions de travail des ouvriers.

Amélioration des conditions de travail. Le personnel de l'industrie chimique se trouve continuellement en contact avec des fluides dangéreux ou toxiques, des substances pulvérulentes et des températures élevées. En conséquence, les conditions de sécurité de travail dans ces entreprises sont régies par des lois et règles spéciales : herméticité de l'appareillage, ventilation des locaux, isolation des surfaces chaudes.

Certains procédés de fabrication sont en plus liés à un danger éventuel d'explosion, de détériorations mécaniques, de brûlures et d'intoxication rapide. En vue d'éviter ces divers accidents, le service de la sécurité du travail a prévu toute une série de mesures consistant en des protections diverses, des mécanismes de sécurité, etc., qui sont

étudiés en détail dans le cours spécial de la technique de sécurité du travail.

Au moment de faire un projet d'un appareil ou d'un atelier on devra toujours choisir le type d'appareil où le régime d'un travail tel qu'il présente le plus de sécurité pour le travail des ouvriers.

Toute fabrication d'un produit nécessitera donc à la fois une matière première, de l'énergie et un appareillage spécial. Tous ces éléments essentiels d'une fabrication seront examinés dans les différents chapitres de cet ouvrage.

CHAPITRE II

MATIÈRES PREMIÈRES DANS L'INDUSTRIE CHIMIQUE

On désigne par matière première des produits naturels utilisés dans la préparation de produits industriels. Au fur et à mesure que les industries de transformation se développaient et les procédés de fabrication se perfectionnaient, la gamme des matières premières naturelles augmentait sans cesse, autrement dit de nouvelles matières premières apparaissaient, et leurs sources prenaient de plus en plus d'extension. Souvent pour la préparation de beaucoup de produits on utilise des matières premières qui ont été déjà soumises à un traitement partiel et qui sont appelées pour cela des semi-produits de fabrication (ou encore des produits mi-finis ou matières de base). Certaines industries chimiques n'utilisent que des matières premières constituant des rejets de fabrication d'autres industries. Ainsi, de l'origine même de la matière première mise en réaction dépendront la qualité et le prix de revient du produit fabriqué.

1. Types et réserves des matières premières

Les matières premières utilisées dans l'industrie chimique sont classées selon leur origine: minérales, végétales ou animales. Parmi ces matières premières les matières minérales extraites de l'écorce terrestre prédominent nettement sur les autres. D'après leur état d'agrégation on distinguera les matières premières solides, liquides (pétrole, saumures) et gazeuses (air, gaz naturel). D'après leur constitution on distinguera les matières premières organiques et minérales.

Les matières minérales se subdivisent à leur tour en substances métallifères, substances non métallifères et combustibles (organiques). Par substance métallifère on désigne des roches ou des minerais contenant un métal dont l'extraction à l'état pur est économiquement rentable. Ainsi le fer se trouve à l'état de magnétite Fe_3O_4, d'hématite rouge Fe_2O_3, d'hématite brune $Fe(OH)_3$, etc... Les minerais cuivreux contiennent des composés sulfurés de cuivre: Cu_2S, CuS, $FeCuS_2$, etc...

Les substances non métallifères sont des matières premières minérales ne contenant pas de métaux, mais sont, néanmoins, utilisées dans l'industrie chimique, dans l'industrie des matériaux de construction. Cependant parmi ces substances non métallifères il en existe qui sont riches en métaux sous forme de sulfates, de phosphates, d'alumosilicates.

Quant aux matières combustibles fossiles, elles sont représentées par le charbon, la tourbe, les schistes bitumineux, le pétrole, utilisés en tant que combustible énergétique ou matière première pour l'industrie chimique.

Remarquons que la classification que nous venons de donner n'a rien d'absolu, car les matières combustibles fossiles ne sont, à proprement parler, pas des minéraux typiques.

Les différents types de matières premières seront examinés plus en détail lors de l'étude des procédés de fabrication les utilisant. Toutefois, dès à présent, on peut dire que l'air et l'eau sont les deux matières premières qui sont les plus employées dans l'industrie chimique. En effet, l'air sec contient en volume près de 78 % de N_2, 21 % de O_2, 0,94 % de Ar, 0,03 % de CO_2 et de faibles quantités d'hydrogène, de néon, d'hélium, de krypton et de xénon. En outre, l'air contient également des quantités variables de vapeur d'eau, de poussières et d'impuretés à l'état gazeux. L'oxygène de l'air trouve une large application dans les processus d'oxydation y compris la combustion d'un combustible, l'azote est employé dans la synthèse de l'ammoniac. La préparation de l'azote et de l'oxygène à partir de l'air sera étudiée dans le chapitre X. Quant à l'emploi de l'eau dans l'industrie il sera examiné à la fin de ce chapitre.

L'importance de l'utilisation de divers éléments et produits dépend de leur valeur industrielle, de leur fréquence dans l'écorce terrestre, de l'accessibilité de leur exploitation, ainsi que du type de combinaison avec d'autres substances. Toutefois toutes ces considérations sont loin d'être immuables et changent constamment avec le temps.

La valeur industrielle d'une matière première dépendra du niveau de développement de la technique. En effet, autrefois, beaucoup de métaux rares n'avaient pas beaucoup de valeur, tandis qu'à l'heure actuelle ils sont devenus très précieux en tant que substances d'addition aux divers alliages, dans l'industrie des semi-conducteurs, etc... Il y a 20 ans l'uranium était considéré comme un résidu encombrant dans les opérations d'extraction du radium, alors qu' aujourd'hui il est à la base de la technique atomique.

La teneur en principaux éléments de l'écorce terrestre est représentée sur la figure 1. *

* Par écorce terrestre on désigne, par convention, la couche terrestre d'une épaisseur de 16 km à partir du niveau des océans y compris l'épaisseur de la masse des eaux. L'atmosphère terrestre fait également partie de l'écorce.

On voit que les divers éléments y sont représentés très inégalement. Plus de 98 % du poids de l'écorce terrestre est constitué par neuf éléments seulement. Un élément essentiel pour la vie, le carbone, n'entre dans la composition de l'écorce que pour 0,35 % n'occupant

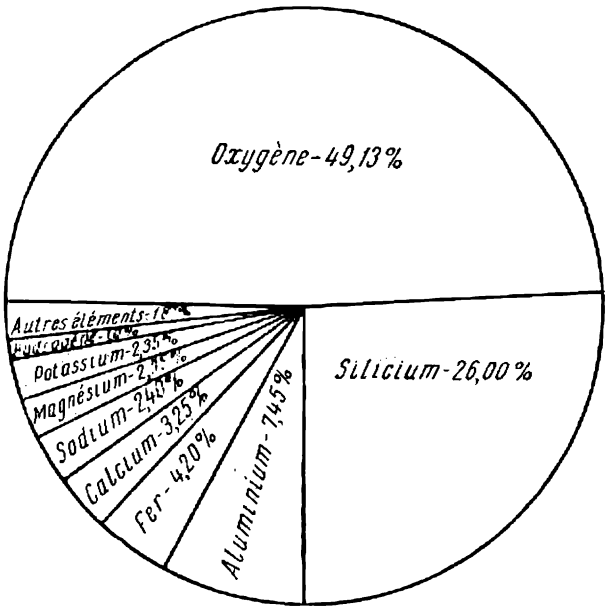


Fig. 1. Constitution élémentaire de l'écorce terrestre

ainsi que la 11ième place. 76 des éléments, y compris le plomb, le mercure et l'arsenic, éléments très employés dans l'industrie ne constituent guère que 0,06 % de l'ensemble.

L'exploitation d'un gisement dépendra avant tout de sa situation géographique, de la richesse du minerai, de la profondeur à laquelle est situé le gisement. Le facteur concentration d'un élément est un facteur déterminant ; le cas du titane est tout à fait caractéristique, du fait qu'il se trouve éparpillé à travers l'écorce terrestre, il est classé parmi les éléments rares, bien que l'écorce en contienne 0,61 %, c'est-à-dire presque 2 fois plus que le carbone. Par contre, ce dernier est concentré dans des produits d'origine végétale ou animale facilement accessible tels que les gisements de combustibles et de carbonates.

Le facteur stabilité chimique des combinaisons naturelles est également important à considérer lorsqu'on étudie un gisement. Par exemple, le cuivre, qui est facilement obtenu à l'état pur à partir de ses composés naturels et se rencontre souvent aussi à l'état de cuivre natif, était déjà connu tout au début de l'ère humaine bien

que l'écorce n'en contienne que 0,01 %. Ce n'est que bien plus tard que l'on commença à utiliser le fer, tandis que l'utilisation industrielle de l'aluminium, dont l'écorce terrestre contient 745 fois plus que du cuivre, ne débuta qu'à la fin du siècle dernier. Ceci s'explique par le fait que dans la nature l'aluminium se trouve à l'état d'oxydes et d'alumosilicates chimiquement très stables et d'où il est difficilement réduit. Aujourd'hui, l'aluminium est obtenu par voie d'électrolyse, procédé découvert seulement à la fin du siècle dernier.

Etant donné que les matières premières essentielles sont très inégalement répandues à la surface de la terre, beaucoup de pays en sont dépourvus.

Actuellement, les principales tendances dans le développement des ressources des matières premières sont:

1) recherche et utilisation des matières premières de meilleur marché,

2) utilisation des matières premières à l'état concentré,

3) utilisation complexe des matières premières,

4) remplacement des matières premières d'origine alimentaire par des matières premières d'origine minérale.

La recherche de ressources de matières premières de meilleur marché se fait par différents moyens dans toutes les branches d'industrie et sera examinée dans les divers chapitres du présent cours. Souvent une matière première de grande valeur mais nécessitant un long transport coûteux est délaissée aux profits de celle moins riche mais obtenue sur place. Parfois aussi au lieu d'employer des matières premières spécialement extraites, utilise-t-on des résidus de fabrication provenant d'autres industries.

La plupart des industries chimiques traitant le gaz naturel et les produits de pétrole auront la possibilité de réduire les prix de revient de leur production et d'étendre la gamme des produits à poids moléculaire élevé, tels que les matières plastiques, les fibres et le caoutchouc synthétiques. A la suite du remplacement du coke par le gaz naturel, on a réussi à diminuer de deux fois le prix de revient de l'ammoniac et, par suite, celui des engrais azotés. La préparation de l'acétylène à partir du gaz naturel est de 40 à 50 % meilleur marché qu'en partant du carbure de calcium. De même, l'alcool synthétique obtenu des gaz provenant du traitement du pétrole revient 2 fois moins cher que celui par distillation du grain.

A l'avenir, la principale source d'énergie sera l'énergie atomique, nucléaire, tandis que tous les types de combustibles existants seront utilisés surtout comme matières premières pour l'industrie chimique.

2. Méthodes d'enrichissement des matières premières

En principe, l'industrie chimique cherche toujours à employer des matières premières le plus concentrées possible, ceci en vue d'intensifier les procédés technologiques et d'obtenir des produits finis

de haute qualité tout en diminuant les frais de fabrication. L'utilisation des matières premières concentrées a pour effet d'une part, de réduire les dépenses de combustible au cours des réactions chimiques, et, d'autre part, permet d'utiliser la chaleur produite au cours de la réaction, c'est le cas, par exemple, pour la production de la vapeur.

Bien souvent, la concentration des composants utiles dans un minerai est tellement faible que pour son application effective il devient alors indispensable de procéder sur place soit à un enrichissement du minerai, soit de le diviser par fractions dont chacune constituera la matière première pour une fabrication donnée. On conçoit aisément que la pratique de l'enrichissement sur place du minerai entraîne une énorme économie dans les frais de son transport vers le lieu de son utilisation, et ceci proportionnellement au taux de concentration du minerai.

L'enrichissement du minerai est d'autant plus nécessaire que les réserves en minerais riches s'épuisent de plus en plus et l'industrie extractive se voit dans l'obligation d'exploiter des minerais pauvres. C'est la raison pour laquelle, sur les lieux d'extraction, on édifie d'importantes usines de concentration des minerais en utilisant plusieurs modes d'enrichissement, selon que l'on traite des minerais solides, liquides ou gazeux. Examinons-les successivement.

Les minerais solides se trouvent dans l'écorce terrestre à l'état de roches sous forme d'agrégats des minéraux de constitution plus ou moins constante. Sous le terme de minéral, on désigne des corps ou des mélanges de corps physiquement isolés qu'on trouve dans la nature. On en compte plus de 2500 renfermant des corps d'origine organique ou inorganique. Une même substance peut être contenue dans plusieurs minéraux différents.

Au cours de l'enrichissement, le minerai est tout d'abord concassé ou émietté de façon à libérer les cristaux ou les grains des divers minéraux de la roche qui seront, par la suite, séparés par des procédés divers. On obtient ainsi plusieurs fractions. Chacune des fractions, enrichie en un corps utile, est désignée sous le terme de c o n c e n t r é. Quant aux autres fractions, contenant des minéraux non utilisés dans le cas présent, elles constituent ce que l'on appelle r e j e t s.

Les principaux procédés d'enrichissement des minerais sont: l e c o n c a s s a g e s u i v i d'u n p a s s a g e s u r u n c r i b l e, l a s é p a r a t i o n g r a v i m é t r i q u e, é l e c t r o m a g n é t i q u e et é l e c t r o s t a t i q u e, l a s é p a r a t i o n t h e r m i q u e ou c h i m i q u e et enfin l e p r o c é d é p a r f l o t t a t i o n. Examinons plus en détail chacun de ces procédés.

Le concassage en grains de dimensions variées est surtout utilisé dans le cas où le minerai est constitué des minéraux résistants (ou visqueux) d'une part, et des minéraux non résistants (fragiles) d'autre part. Ces derniers sont alors plus facilement réduits en éléments fins et passent à travers le crible. C'est ce qui a lieu pour les

phosphorites dures qui sont séparées de leur gangue stérile. La séparation des grains selon leurs dimensions s'appelle c r i b l a g e et s'effectue dans des cribles métalliques. Au cours de cette opération de criblage on peut faire passer le minerai sur plusieurs cribles à maille diminuant et en obtenir plusieurs fractions. Le criblage est utilisé également pour classer les minerais selon leur grosseur, comme c'est le cas pour le triage du charbon et du coke.

Pour ce mode d'enrichissement on utilise deux types de cribles : le crible plat et le crible cylindrique. Les cribles plats se disposent inclinés d'un coté, de façon à ce que les gros éléments puissent facilement se séparer des autres par glissement sur la surface du crible. Au cours du travail, le crible est constamment soumis à des secousses violentes ou à des mouvements vibratoires, ce qui accélère le passage à travers les orifices des éléments les plus fins. Les cribles fixes sont peut utilisés. Quant aux cribles cylindriques, ils dispersent la matière à cribler qui se trouve à l'intérieur d'un cylindre rotatif perforé. Pour effectuer la séparation de minéraux, très différents par la forme des cristaux, par exemple, l'amiante, on utilise des cribles cylindriques munis d'orifices de forme spéciale.

L'enrichissement gravimétrique est basé sur la différence de vitesse de sédimentation des particules dans un courant liquide ou gazeux. Ce principe est appliqué pour séparer des minéraux de dureté ou de densité différentes. L'enrichissement par voie humide s'effectue ordinairement dans un courant d'eau. Dans le cas où l'eau est susceptible de dissoudre ou d'attaquer la matière traitée, on la remplace par un liquide inerte, ou bien on procède par un enrichissement à sec. Le concassage doit être alors plus poussé, plus fin que dans le traitement humide. Le traitement sec se fait le plus souvent dans un courant d'air, parfois dans un courant de gaz inerte.

Le procédé gravimétrique est largement utilisé dans la production de silicates, de sels minéraux, ainsi qu'en métallurgie.

L'enrichissement gravimétrique par voie humide est représenté par le schéma de la figure 2. Le matériau pulvérisé, mélangé à de l'eau dans un réservoir muni d'un agitateur, est amené sous forme de pulpe * dans un bassin de sédimentation, divisé en trois chambres de précipitation par des cloisons verticales. Le fond de chacune des chambres est muni d'une trémie. Les particules les plus volumineuses et les plus lourdes se déposent le plus vite dans la chambre *I*, les particules moyennes dans la chambre *II*, tandis que les particules légères dans la chambre *III*. Enfin, les particules les plus fines sont emportées par le courant d'eau hors du bassin de sédimentation. On peut d'ailleurs obtenir autant de fractions qu'il y a de chambres de sédimentation. Dans le cas le plus simple, cas d'une seule chambre, l'opération consiste à séparer un minéral précieux de sa gangue sté-

---

* On désigne sous le nom de pulpe u n e s u s p e n s i o n c o n c e n t r é e d a n s u n l i q u i d e d ' u n c o r p s s o l i d e p u l v é r i s é.

rile (qui peut être de l'argile ou du limon) qui se trouve ainsi évacuée par le courant d'eau.

Il existe beaucoup de types d'installations d'enrichissement par voie humide: classificateurs hydrauliques, appareils à laver le gravier, tables d'épuration, installations de débourbage, etc.

Dans le classificateur hydraulique (fig. 2), le dépôt des particules légères est facilité par une diminution de la vitesse du courant

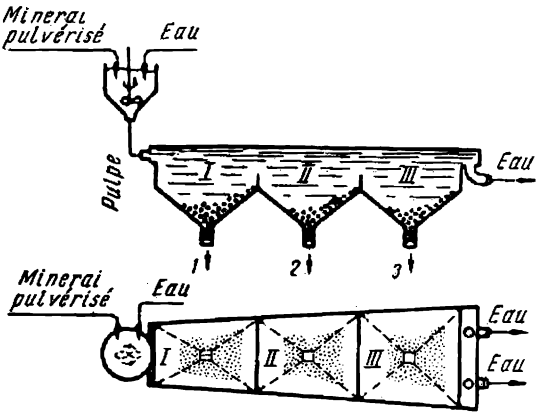


Fig. 2. Schéma d'enrichissement gravimétrique par voie humide: *I, II, III* — chambres de sédimentation; *1* — sortie de la fraction lourde (gros grains); *2* — sortie de la fraction moyenne; *3* — sortie de la fraction légère (grains fins)

d'eau grâce à la forme conique de l'appareil. On peut régler également la vitesse de précipitation en faisant arriver par la partie inférieure de la trémie un courant d'eau, ou bien en immergeant dans les chambres de sédimentation des récipients creux (cuves), dont le rôle est de diminuer la section du débourbeur et d'augmenter la vitesse du courant d'eau.

Dans les installations de débourbage, les minéraux sont séparés sous l'effet d'un jet d'eau animé d'un mouvement de pulsation. Un tel mouvement peut être provoqué de plusieurs façons, soit par l'intermédiaire d'un piston, soit par vibrations du tamis sur lequel est disposé le minerai à traiter.

De plus en plus, on utilise le procédé d'enrichissement par suspension lourde, dans lequel le mélange de deux minéraux est introduit dans une suspension ayant une densité à la fois plus forte et plus faible que chacun des deux minéraux. Dans ce cas, le minéral le moins lourd surnage, tandis que l'autre tombe au fond. La suspension lourde est obtenue par agitation dans l'eau d'une substance réduite en fine poussière (ferrosilicium, quartz).

Le procedé d'enrichissement par voie sèche est identique à celui par voie humide ; on y utilise de même les classificateurs, les tables d'épuration et les installations de débourbage, ainsi que des séparateurs à air, fréquemment en usage pour le triage du minerai après pulvérisation.

Le fonctionnement d'un séparateur à air du type centrifuge est représenté par le schéma de la figure 3. La substance, finement pulvé-

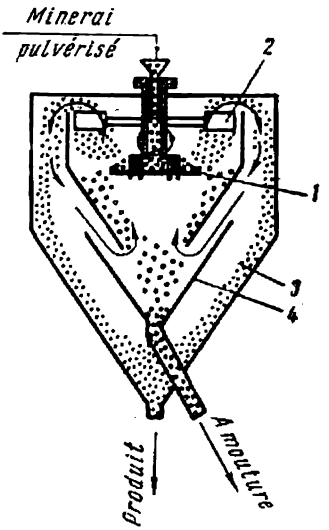


Fig. 3. Séparateur à air: *1* — plateau tournant; *2* — hélice de ventilateur; *3* — cône extérieur; *4* — cône intérieur

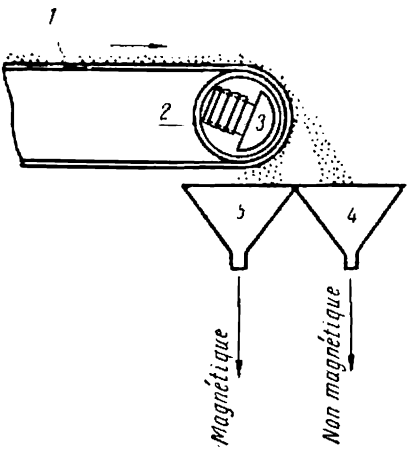


Fig. 4. Séparateur électromagnétique: *1* — ruban du transporteur; *2* — tambour du transporteur; *3* — électro-aimant; *4, 5* — trémies

risée, tombe sur le plateau du séparateur et est violemment projetée suivant la section du cône intérieur. Les particules fines sont entraînées vers le haut par un courant d'air formé par le ventilateur, et sont ensuite projetées dans le cône extérieur, où elles tombent le long de ses parois et sont évacuées sous forme de grains fins. Les gros éléments se déposent et sont expulsés du cylindre intérieur. La circulation de l'air à l'intérieur du séparateur est indiquée par les flèches.

L'enrichissement par le procédé électromagnétique est utilisé pour séparer les substances magnétiques des substances non magnétiques en particulier de la magnétite, de la chromite, de l'oxyde naturel de titane ou rutile, de leurs gangues. Le fonctionnement d'un séparateur magnétique est représenté sur la figure 4. Il en existe de plusieurs types. Bien souvent ces séparateurs sont utilisés pour extraire les corps métalliques étrangers qui peuvent s'y trouver mé-

langés au minerai à pulvériser et causer ainsi de graves dégâts aux concasseurs.

Les séparateurs électrostatiques sont utilisés, principalement, pour séparer les substances ayant des conductibilités différentes. Ils fonctionnent exactement comme les séparateurs magnétiques, sauf qu'à la place de l'aimant se trouve un électrode lié au pôle négatif d'un redresseur de courant. Les particules de minerai, ayant une conductibilité électrique élevée, se chargent négativement et sont rejetées vers la trémie la plus éloignée ; tandis que les diélectriques se rassemblent dans la trémie disposée immédiatement sous la bande du transporteur. De cette façon, on peut facilement séparer les minerais ayant une conductibilité électrique de la gangue neutre : calcaire, silicates, gypse.

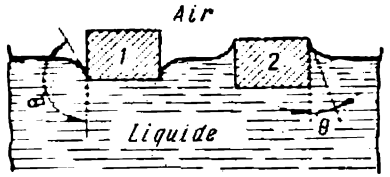


Fig. 5. Effet de la mouillabilité : *1* — particule non mouillable ; *2* — particule mouillable

L'enrichissement des minerais par la méthode dite thermique est basé sur la différence des points de fusion des matières en présence. Au cours du chauffage les substances les plus fusibles s'écoulent de la masse en fusion à l'état liquide. C'est ainsi que l'on extrait le soufre à partir d'un mélange de soufre et de sa gangue, constituée de calcaire, de gypse et d'autres corps, tous moins fusibles que le soufre. De même, par fusion, on extrait les bitumes d'impuretés inorganiques.

Les procédés chimiques d'enrichissement des minerais mettent en œuvre l'action d'un agent spécial pour les séparer de la gangue environnante, ou bien une substance qui réagit tout d'abord avec un élément choisi du mélange en formant avec lui un composé qui sera ensuite séparé par fusion, évaporation, sédimentation ou tout autre procédé. Parmi les procédés chimiques d'enrichissement on classe également le grillage qui consiste à décomposer les carbonates, à évaporer l'eau de cristallisation, à calciner les composés organiques. Toutes ces opérations, dont le but final est d'obtenir un minerai plus concentré, se pratiquent dans les usines mêmes qui traitent la matière première. Chacune de ces opérations sera examinée en détail dans le présent cours, au fur et à mesure que l'on traitera les différentes fabrications.

La flottation est un des procédés d'enrichissement des plus employés. A l'aide de ce procédé les usines d'enrichissement séparent en plusieurs fractions les différents métaux contenus dans les minerais sulfurés ; ainsi sont séparés l'apatite de la néphéline, le soufre à l'état concentré du minerai qui le contenait, on opère l'enrichissement de la houille ainsi que de nombreux minéraux pour la production de divers sels. Le procédé par flottation est basé sur la différence de la mouillabilité par l'eau de différents métaux.

Dans la zone de séparation de trois phases solide — liquide — gaz, les différents corps occupent les positions représentées sur la figure 5. La ligne de séparation du liquide forme avec la particule non mouillable *1* un angle obtus Θ, tandis qu'avec la particule mouillable *2*, un angle aigu. Sous l'effet des forces de tension superficielle tendant à égaliser le niveau du liquide, la particule non mouillable (hydrophobe) est repoussée du liquide (surnage), tandis que la particule mouillable (hydrophile) y descend. Plus la dimension des particules est faible, plus grand sera le rapport de leur surface au volume (ou au poids), et plus fort sera la mouillabilité de ces particules. Les petites particules hydrophobes surnagent toujours indépendamment de leur densité, par conséquent, au cours de l'opération de la flottation les particules plus lourdes mais hydrophobes du minerai surnageront, alors que les particules de minerai stérile moins lourdes, mais toutefois plus lourdes que l'eau, tomberont au fond.

Afin d'accélérer l'opération de flottation on peut utiliser divers procédés, par exemple, en insufflant sous le mélange constitué par le minerai finement divisé et l'eau un faible courant d'air sous forme de bulles. Au contact de la bulle d'air avec l'eau il se forme un phénomène d'attraction que nous avons examiné sur la figure 5: en traversant la couche d'eau les bulles d'air entraîneront avec elles les particules hydrophobes.

Pour créer de bonnes conditions de flottation on ajoute à la pulpe de minerai des substances douées de capacité différente de flottation. Ainsi, pour accroître la stabilité des bulles d'air et former une mousse stable à la surface de la pulpe, on y introduit des substances productrices de moussants, c'est-à-dire des substances à forte tension superficielle formant à la surface des bulles une pellicule d'adsorption. Parmi ces substances on peut citer: l'huile de pin, certaines fractions du goudron de houille, le goudron de bois.

En général, les minéraux naturels ont un pouvoir de mouillabilité voisin, de sorte que l'on est obligé d'incorporer à la pulpe des substances dites collectrices qui, par adsorption recouvrent certains minéraux et non les autres d'une pellicule hydrophobe. Par suite de ce phénomène les particules hydrophobes s'accumuleront sur les bulles d'air et seront entraînées par celles-ci vers la surface. Tandis que pour accroître le pouvoir hydrophile des autres minéraux du mélange on ajoute à la pulpe des substances « antiaccumulatrices » dont le rôle est d'empêcher ces minéraux de se rassembler à la surface. Le type utilisé de substances dites collectrices dépendra de la nature du minéral que l'on cherche à séparer; cela pourra être l'acide oléique, les acides issus du pétrole, les xanthates ou d'autres substances organiques. Quant aux substances « antiaccumulatrices », on les choisira parmi divers électrolytes susceptibles d'activer le pouvoir hy-

drophile de minéraux bien déterminés, tels que la chaux, les sulfites, les cyanures.

Pendant la deuxième flottation destinée à séparer les minéraux qui, au cours de la flottation précédente ont tombé au fond, on utilisera des activateurs, substances qui neutraliseront l'action des «antiaccumulatrices», par exemple, l'acide sulfurique.

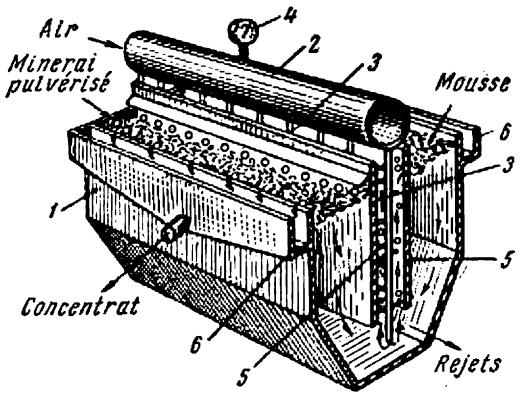


Fig. 6. Machine à flottation avec brassage pneumatique: *1* — chambre de circulation; *2* — collecteur d'air; *3* — tubulures de distribution d'air; *4* — manomètre; *5* — cloisons de séparation; *6* — goulotte réceptrice du concentré

Souvent on utilisera encore des régulateurs (sulfates, soude) dont le rôle sera d'activer l'action des autres agents de flottation.

Ainsi, en procédant à une suite de flottations sélectives de la pulpe minérale constituée en particulier par un minerai sulfuré, polymétallique on obtiendra une série de concentrés avec la mousse surnageant à la surface et les particules de minerai stérile déposées au fond. La quantité dépensée en agents de flottation est insignifiante et ne dépasse guère 100 g par tonne de minerai.

Le minerai devant être traité par flottation est, tout d'abord, soumis à un broyage, puis réduit en fine poussière. Le minerai finement divisé et l'eau additionnée d'agents de flottation sont dirigés dans la machine à flottation. On utilise deux types de machines à flottation à brassage mécanique et à brassage pneumatique (air).

Dans les appareils à brassage par air (fig. 6) le minerai finement divisé arrive dans la pulpe où il est brassé avec le même air qui servira à faire remonter à la surface les particules hydrophobes. L'air arrivant dans la conduite collecteur en sort par des tubulures sous forme de bulles. Ces bulles remontent à la surface dans le compartiment moyen étroit de l'appareil entraînant avec elles la pulpe et la mousse dont la densité est beaucoup plus faible que celle du liquide dans les compartiments marginaux. Ainsi il s'établit dans la pulpe un fort mouvement de remous. A la surface de la pulpe il se forme une mousse minéralisée constituée de particules hydrophobes et de bulles d'air qui est de temps à autre évacuée de l'appareil. Par destruction de la mousse il se forme la pulpe qui contient généralement le concentré du minerai que l'on cherche à obtenir. Ensuite, ce concentré

est séparé de l'eau par décantation ou filtration, et enfin, séché dans des séchoirs de différents modèles par des gaz de foyer chauds ou un courant d'air. La partie mouillable du minerai, constituant les rejets, est retirée sous forme de pulpe de la partie inférieure de l'appareil. Dans le cas d'une flottation multiple cette partie résiduelle est soumise après introduction des réactifs correspondants, à son tour, à une flottation sélective ultérieure. Si, dans le cas d'une flottation simple (collective), les rejets renfermaient encore des minéraux utiles, ils seraient décantés, filtrés et séchés. Par contre, si les rejets ne contiennent que le minerai stérile, on les envoie directement à la décharge.

En général, pour enrichir un minerai on peut utiliser simultanément plusieurs méthodes, par exemple: le criblage, les procédés électromagnétique et gravimétrique.

Les liquides ou plûtot les solutions liquides sont concentrées par évaporation de solvant, par saturation de solution en composant utile et enfin en éliminant les impuretés par précipitation ou passage en phase gazeuse (désorption, évaporation des impuretés).

Le procédé par évaporation de l'eau (chapitre VI) est fréquemment utilisé dans l'industrie des métaux non ferreux pour la préparation de sels minéraux et de bases, pour concentrer tant des acides peu volatils (sulfurique, phosphorique, organiques) que des saumures naturelles en éliminant l'eau soit par évaporation (en été), soit par congélation (en hiver).

Un autre procédé courant dans l'industrie chimique consiste à amener les solutions d'origine ou de circulation à leur point de saturation en y dissolvant des corps solides ou gazeux. Ainsi dans l'industrie de la soude, la saumure naturelle est amenée à son état de saturation par addition de sel de cuisine à l'état solide. On agit de même pour le cas des solutions en circulation, par exemple, au cours de l'électrolyse du sel de cuisine dans l'industrie de l'alumine.

Pour séparer par précipitation les substances nuisibles ou étrangères d'un liquide on lui incorpore des substances qui forment avec les impuretés des résidus cristallins qui seront, par la suite, éliminés. Dans d'autres cas, l'addition de telles substances déterminera une coagulation suivie d'une précipitation des impuretés colloïdales ou polymères. Un tel procédé de précipitation des impuretés des solutions est largement appliqué dans la synthèse organique ainsi que dans l'industrie de sels minéraux, de la soude, etc.... Le procédé par désorption * au chauffage (ou par évaporation) des constituants d'une solution est souvent employé dans la préparation de substances organiques. D'ailleurs tous ces procédés seront étudiés en détail dans les différents chapitres du cours.

La séparation des mélanges gazeux est obtenue par les procédés suivants: 1) par condensation successive des gaz par voie de compres-

* Le principe de ces procédés est étudié dans le chapitre VI.

sion et refroidissement ; 2) par évaporation successive des gaz à partir d'un mélange préalablement liquéfié * ; 3) par absorption suivie d'une désorption et enfin 4) par adsorption suivie de désorption.

La méthode par condensation successive (ou fractionnée) d'un mélange gazeux sera examinée au cours du chapitre X sur l'exemple du fractionnement du gaz de coke. Le procédé de séparation fractionnée d'un mélange de gaz préalablement liquéfié dans les colonnes de rectification sera étudié au cours du chapitre X en prenant pour exemple la séparation en éléments de l'air. Ces procédés sont également utilisés au cours de la préparation des corps organiques pour séparer les hydrocarbures et leurs dérivés.

Cependant la méthode la plus utilisée est encore celle de l'absorption suivie par la désorption. Dans cette méthode un des gaz est absorbé par le solvant froid lequel ne dissout qu'un des gaz du mélange (dissolution sélective). La solution ainsi obtenue sortant de l'absorbeur est réchauffée et envoyée dans le désorbeur, où le gaz absorbé par le solvant est désorbé (extrait) de la solution. Le solvant est ensuite refroidi et repasse dans l'absorbeur ; ce cycle est répété plusieurs fois. Cette méthode est utilisée pour extraire l'hydrogène sulfuré concentré lors de la purification des gaz de gazogène, de cokerie et de pétrole, l'anhydride sulfureux des gaz issus des fours traitant des minéraux non ferreux, le benzène brut (chapitre VI, fig. 28) et les bases pyridiques du gaz de cokerie.

La méthode par adsorption suivie de désorption se distingue de la précédente par le fait que le gaz est absorbé non par un liquide mais par un corps solide (on dit qu'il est adsorbé), et qu'il est ensuite extrait de ce dernier par chauffage. Le procédé par désorption est souvent remplacé par celui de l'extraction, c'est-à-dire la dissolution du gaz absorbé par un liquide ne dissolvant pas l'adsorbant.

3. Utilisation complexe des matières premières

L'utilisation complexe des matières premières constitue un des grands problèmes dans l'économie nationale. Autrefois, d'une matière première quelconque renfermant plusieurs composants de valeur, on n'en utilisait qu'un seul, tous les autres constituant soit les impuretés restant dans le produit obtenu, soit les déchets de la fabrication. Aujourd'hui, par contre, on cherche à employer tous les produits contenus dans un mélange plus ou moins complexe. On y parvient soit en décomposant le minerai en ses minéraux constituants à l'aide de procédés d'enrichissement examinés ci-dessus, soit en soumettant le mélange à une suite de traitements chimiques divers isolant ainsi les composants utiles.

---

* Voir chapitre X.

Actuellement, beaucoup de roches, de minerais renfermant plusieurs minéraux différents, ainsi que les mélanges complexes de produits organiques, sont soumis à une suite de traitements divers. C'est ainsi, par exemple, qu'en partant d'une roche donnée on peut obtenir toute une gamme de produits divers: métaux, éléments non mé-

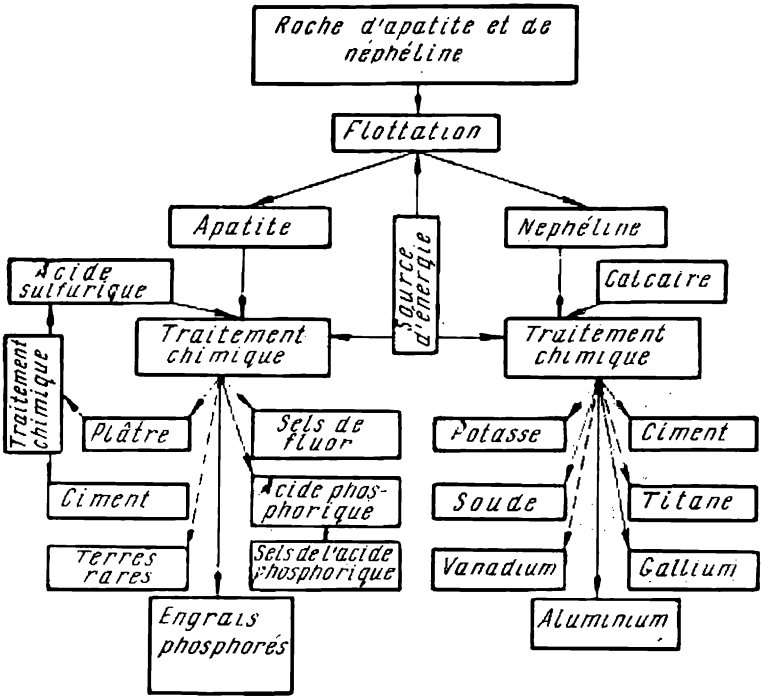


Fig. 7. Schéma du traitement complexe de la roche d'apatite et de néphéline: traits pleins — réactions réalisées dans l'industrie; traits en pointillés — réactions non réalisées dans l'industrie

talliques, acides, sels, matériaux de construction. Par conséquent le traitement complexe des matières premières conduit au groupement de plusieurs industries différentes.

Les matières premières sont ainsi utilisées par une technique complexe dans nombre d'industries qui seront examinées dans les parties II et III de ce cours.

Comme exemple d'une utilisation complexe de matière première on a représenté sur la figure 7 le traitement d'une roche à base d'apatite et de néphéline. La roche est tout d'abord concassée, puis traitée par le procédé de flottation pour séparer l'apatite $Ca_5F(PO_4)_3$ de la néphéline $(K_1Na)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2Si \cdot O_2$. Le mélange enrichi en néphéline contient en plus de celle-ci un peu d'apatite, de la titanomagné-

tite *, ainsi que de faibles quantités de minéraux renfermant les métaux rares. Le mélange enrichi en apatite contient également les métaux rares. La méthode de traitement chimique de la néphéline a été mise au point dans les usines d'aluminium en U.R.S.S. qui sont, pour ainsi dire, des usines complexes à la fois métallurgiques, chimiques et productrices de ciment. Toutefois, aussi bien en U.R.S.S. que dans d'autres pays, les usines procèdent à un traitement partiel des apatites.

Par un traitement complexe de minerais sulfurés polymétalliques on obtient toute une gamme de métaux non ferreux, de l'acide sulfurique et de l'oxyde de fer utilisé pour la préparation de la fonte.

Comme autre exemple de traitement complexe de matière organique naturelle citons la cokéfaction de la houille suivie d'une série de transformations chimiques, traitement du pétrole, des schistes bitumineux, de la tourbe, du bois. Le traitement approprié de chacun de ses combustibles donnera naissance à toute une gamme de produits divers. La cokéfaction de la houille en est un exemple très typique. En effet, autrefois, le seul produit que l'on en obtenait était le coke, tandis que le gaz était brûlé dans des fours et le goudron rejeté. Aujourd'hui, par contre, du gaz de coke on extrait les hydrocarbures benzéniques, l'ammoniac, l'hydrogène sulfuré et beaucoup d'autres produits tels que H_2, CH_4 extraits d'une partie du gaz refroidi à une très basse température ; quant au goudron constitué de plus de 300 corps organiques, il servira de matière première pour la préparation de centaines de produits divers. Ainsi les corps qui, autrefois, étaient considérés comme des résidus de fabrication constituent aujourd'hui la base de toute une industrie spécialisée et ont permis ainsi de réduire de beaucoup le prix de revient du coke.

Le bois est à l'origine de préparation d'un grand nombre de substances surtout lorsque sa transformation chimique est liée à celle de la cellulose et à la distillation sèche des résidus des scieries (copeaux, sciures, branches, etc.).

4. Remplacement des matières premières d'origine alimentaire par des matières premières d'origine non alimentaire

Un des graves problèmes du jour pour l'industrie chimique réside en la nécessité de remplacer autant que possible les matières premières d'origine alimentaire par celles d'origine non alimentaire. Les énormes progrès dans le domaine de la chimie organique permettent maintenant de préparer un nombre de produits de valeur en partant de substances variées. Ainsi l'alcool éthylique utilisé en grande quantité dans la préparation du caoutchouc synthétique, de fibres

* La titanomagnétite est un minerai complexe renfermant à la fois du fer, du titane et du vanadium.

synthétiques, de matières plastiques, de substances explosives et d'éthers est obtenu aussi bien par distillation ou fermentation de grains, de la pomme de terre, de la betterave sucrière, que par hydrolyse de la cellulose et hydratation de l'éthylène. Tandis que l'éthylène, lui, est obtenu à partir de produits du traitement chimique des gaz naturels, du pétrole, des substances résineuses résiduaires du traitement de la houille et des schistes bitumineux.

Dans l'industrie de l'alcool les matières premières d'origine alimentaire furent remplacées tout d'abord par la cellulose, dont une tonne donne, par hydrolyse, 160 kg d'alcool éthylique remplaçant ainsi 1,5 t de pomme de terre ou 0,5 t de grains. En outre, l'alcool obtenu par hydrolyse revient bien meilleur marché que par distillation de substances alimentaires. De même dans le traitement complexe de la cellulose, celle-ci remplace les matières alimentaires dans la préparation de la glycérine, de la mélasse, des levures pour l'alimentation du bétail, des acides acétique, citrique et lactique.

La fabrication industrielle de l'alcool par hydratation de l'éthylène a pris ces dernières années une grande extension ; ainsi les matières premières végétales ont de plus en plus tendance à être remplacées par des matières premières minérales pratiquement inépuisables. Le prix de revient de l'alcool synthétique obtenu à partir des gaz du pétrole est deux fois moins élevé que celui issu de la distillation des matières premières alimentaires.

On constate un grand développement dans la fabrication du caoutchouc synthétique à partir de la fraction butane butylène provenant de la distillation des gaz du pétrole ; ainsi l'alcool éthylique perd de son importance première dans la préparation du caoutchouc synthétique qu'il avait autrefois.

A partir des substances obtenues au cours du traitement des gaz et du pétrole on prépare aujourd'hui l'acide acétique, la glycérine et les corps gras qui servent de matière première pour la préparation des substances détergentes ; ainsi arrive-t-on à économiser des quantités énormes de matières alimentaires et à obtenir des produits industriels bien meilleur marché.

Actuellement, les matières synthétiques ont évincé presque totalement les matières premières d'origine végétale et animale dans la préparation des colorants, des vernis, des produits pharmaceutiques, de la plupart des matières plastiques. Ce remplacement des matières premières végétales qui, autrefois, servaient pour la préparation du caoutchouc synthétique, des fibres synthétiques, des alcools, des acides organiques, des produits détergents s'est fait en employant les produits de traitement du gaz naturel, du pétrole, de la houille.

La tâche qui incombe maintenant à l'industrie chimique c'est d'obtenir à partir de substances non alimentaires des produits alimentaires essentiels, tels que amidon, sucre, et arriver, enfin, à réaliser la synthèse des éléments constitutifs des protéines alimentaires.

5. L'eau dans l'industrie chimique

Dans l'industrie chimique, l'eau est utilisée d'une façon extrêmement variée. Dans nombre de cas, elle constitue la matière première d'une réaction ; c'est ainsi qu'elle intervient dans la production de l'hydrogène, de l'acide sulfurique et de l'acide azotique à partir des gaz correspondants et de l'eau, de la soude caustique, de la potasse, de la chaux en poudre, de différentes bases et de bien d'autres composés alcalins, ainsi que dans les réactions d'hydratation et d'hydrolyse. Dans d'autres cas, l'eau n'est pas utilisée par la réaction chimique, mais elle apparaît comme une conséquence de celle-ci. C'est le cas des eaux sus-résineuses qui se forment pendant la cokéfaction de la houille, la distillation sèche du bois et de la tourbe l'eau se dégage lors de la combustion d'un combustible, de l'oxydation de l'ammoniac et de bien d'autres corps contenant de l'eau.

Dans les industries chimiques, métallurgiques, alimentaires et textiles, l'eau est employée comme solvant des substances solides, liquides et gazeuses. De plus, elle sert pour purifier les gaz et les corps solides auxquels elle enlève les matières étrangères. L'eau intervient également pour préparer la pulpe de matières pulvérulentes qui sera enrichie, ensuite, par flottation ou par d'autres procédés humides, ainsi qu'au cours de traitements chimiques divers.

Dans tous les cas mentionnés, l'eau était utilisée directement dans la réaction chimique.

Cependant, son emploi est encore plus général en tant qu'agent de transmission de la chaleur. En effet, elle sert pour refroidir les réactions exothermiques. Par contre, à l'état de vapeur ou à l'état d'eau chaude (bien souvent à l'état surchauffé), on la fait intervenir pour activer la réaction, ou encore pour compenser la chaleur absorbée au cours des réactions endothermiques. Pour effectuer les échanges de chaleur au cours des réactions entre différentes substances et l'eau, on utilise des échangeurs thermiques, des réfrigérants et des réchauffeurs de différents modèles, dans lesquels la transmission de la chaleur se fait soit directement, par contact direct entre la matière à réchauffer et l'eau ; mais, plus souvent, à travers des parois chauffantes.

Les usines modernes utilisent pour leurs besoins des quantités considérables d'eau. C'est ainsi que pour des complexes industriels ou combinats, la consommation d'eau se chiffre par millions de mètres cubes par 24 heures. On estime que pour produire une tonne d'ammoniac il faut 1500 m^3 d'eau, 1 tonne de soie artificielle ou viscose—2500 m^3, 1 tonne d'acide sulfurique (par procédé de contact) — 50 m^3, etc... Evidemment une grande partie de l'eau ainsi utilisée peut être réemployée après refroidissement ou purification, dans ce cas on l'appelle e a u d e r e s t i t u t i o n.

L'eau est un très bon solvant pour un grand nombre de substances solides, liquides et gazeuses ; c'est la raison pour laquelle l'eau naturelle contient en abondance des impuretés.

Parmi les eaux naturelles on a l'habitude d'en distinguer 3 types principaux selon les matières qui y sont contenues.

1) **L'eau atmosphérique**—eau de pluie et neige—contient toujours en dissolution de l'oxygène et du gaz carbonique, bien souvent des oxydes d'azote, et dans les agglomérations industrielles, où l'air est pollué, de l'hydrogène sulfuré, des anhydrides sulfureux et sulfurique, et parfois même on y rencontre des matières organiques et des poussières en suspension.

2) **Les eaux de surface**—rivières, lacs, mers et océans—contiennent, en plus des substances citées pour les eaux atmosphériques, un grand nombre d'autres éléments. C'est ainsi qu'elles contiennent presque toujours des bicarbonates de calcium, de magnésium, de sodium et de potassium, des sulfates et des chlorures, soit en quantités infimes, soit à l'état de complète saturation. L'eau de mer contient presque tous les corps représentés dans la table périodique des éléments, y compris les métaux précieux et radioactifs. Une eau qui contient moins de 1 g de sels dissous par litre s'appelle eau d o u c e, et celle qui en contient plus de 1 g—eau s a l é e. Les eaux chargées d'ions Ca^{++} et Mg^{++} forment des incrustations (tartre) dans les chaudières, les appareils réactionnels et les échangeurs. Selon la quantité d'ions dissous dans l'eau, on distingue les eaux douces, qui en contiennent jusqu'à 3 mg-équiv/l, les eaux moyennement dures—entre 3 et 6 mg-équiv/l, et enfin les eaux dures qui en contiennent plus de 6 mg-équiv/l.

3) **Les eaux souterraines**—eau de source, de puits, de puits artésiens—eaux de surface, contiennent en dissolution divers ions; par contre quant aux matières organiques et éléments minéraux en suspension elles les contiennent moins que les autres eaux. Pour l'industrie chimique les eaux souterraines saturées de différents sels ont une importance toute particulière. En effet, les eaux souterraines saturées de chlorure de sodium servent de matière première pour la préparation de la soude, de la soude caustique et du chlore, ainsi que d'iodures et de bromures.

Toute eau naturelle contient, en quantités variables, des bactéries, des moisissures et d'autres microorganismes.

Afin de pouvoir utiliser l'eau en industrie, il ne suffit pas seulement de la pomper du réservoir, mais encore faut-il la débarrasser des substances nocives qu'elle renferme. A cette fin les usines chimiques possèdent à côté des stations de pompage des stations d'épuration d'eau.

Les méthodes d'épuration d'eau sont très variables selon le degré de pollution et la nature des fabrications envisagées. Il est indispensable, en effet, que les eaux soient dépourvues de substances dangereuses pour les réactions chimiques envisagées, pour les appareils (origine de leur corrosion), qu'elles ne soient pas incrustantes pour les chaudières (dépôt de tartre).

Les principales opérations de purification des eaux industrielles sont: l'élimination des matières solides en suspension et adoucisse-

ment des eaux dures ; dans certains cas, on procède aussi à leur neutralisation, dessalage, dégazéification et stérilisation.

Pour les réfrigérants, on utilise l'eau telle qu'elle arrive de la station de pompage, ou bien, se contente-t-on de la débarrasser des impuretés en suspension par décantation ou filtration. Comme moyen de filtration on emploie, le plus souvent, un lit de sable et de gravier.

Les matières colloïdales sont éliminées par addition de substances coagulantes, telles que le sulfate d'aluminium. Les matières colloïdales coagulent et se déposent entraînant avec elles les substances organiques et les bactéries. Une telle coagulation se pratique généralement avant la filtration ; dans le cas où on l'effectue après, il est indispensable de procéder à une deuxième filtration.

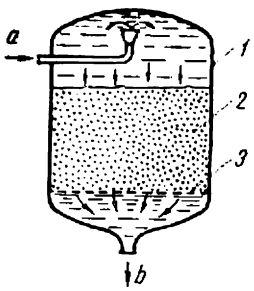


Fig. 8. Schéma d'un filtre cationite : *1* — enveloppe ; *2* — couche de cationite ; *3* — grille à calottes : *a*) entrée de l'eau ou de la solution régénératrice ; *b*) sortie de l'eau ou de la solution régénératrice

Pour effectuer un adoucissement grossier de l'eau industrielle (jusqu'environ 0,3 mg-équiv/l d'ions Ca et Mg), on lui ajoute de la chaux $Ca(OH)_2$ ou un mélange de soude caustique et de carbonate de sodium ; de cette façon, on obtient des précipités de $CaCO_3$ et $Mg(OH)_2$. Un adoucissement plus poussé (de l'ordre de 0,03 mg-équiv/l), est obtenu par la précipitation des impuretés sous la forme de $Ca_3(PO_4)_2$ et de $Mg_3(PO_4)_2$ à l'aide du phosphate de sodium. Au cours de cette réaction il se produit un dépôt partiel de composés de silicium et de fer.

Les eaux naturelles peu calcaires ou dont la dureté a été abaissée à l'aide de réactifs chimiques possèdent la propriété d'être facilement adoucies (ou dessalées) en utilisant des échangeurs d'ions (chapitre XIX).

Pour éliminer les ions Ca^{++}, Mg^{++}, Fe^{+++} de l'eau, on utilise certains cationites : le sulfocharbon ou les résines synthétiques de poids moléculaire élevé contenant des groupes actifs avec les ions H^+, Na^+ ou NH_4^+. Le processus s'effectue à l'intérieur d'une colonne filtrante représentée sur la figure 8. L'eau traverse une couche de granulés poreux de cationite, où s'effectue l'échange des cations. A intervalles réguliers on arrête la filtration, le cationite est régénéré en faisant passer à travers le filtre une solution concentrée du cation d'origine ; par exemple, pour régénérer un cationite de sodium (R—Na), on fait circuler à travers la colonne une solution de sel commun. Dans le but d'obtenir un adoucissement plus parfait de l'eau, on la fait passer d'abord sur un filtre à cation hydrogène (R—H), lequel absorbe les ions métal (y compris Na^+) en échange d'hydrogène, et ensuite, sur un filtre à anions — OH (R — OH), qui absorbera les anions Cl^-, SO_4^{--} en échange des anions OH.

La neutralisation est surtout employée pour les eaux de restitution polluées d'anions lors d'utilisation.

Dégazéification des eaux industrielles, des gaz corrosifs, tels que H_2S, SO_2, CO_2 s'effectue, en général, à l'aide d'une aération forcée, autrement dit, par contact direct entre l'air et l'eau pulvérisée sous forme de fines gouttelettes, ou dans les tours de refroidissement. On peut employer également un procédé chimique qui consiste, par exemple, en une oxydation de H_2S à l'aide de chlore. Si la présence de l'oxygène dans l'eau n'est pas recommandée on lui ajoute une substance réductrice, par exemple, du sulfite de sodium.

La stérilisation chimique des eaux est basée sur l'action oxydante du chlore ou de l'ozone. Cependant dans l'industrie chimique la stérilisation des eaux industrielles est peu utilisée.

Pour obtenir une eau pure dépourvue de sels, partiellement dégazéifiée et stérile, il suffit de la traiter par distillation. L'eau distillée est largement utilisée pour la préparation de produits chimiques purs, ainsi que pour les travaux de laboratoire.

L'eau que l'on utilise dans l'industrie après son passage dans les appareils sort généralement à une certaine température et doit, en vue de réutilisation être refroidie par l'air qui se meut à l'encontre de l'eau découlant le long d'un garnissage et assure ainsi sa pulvérisation dans des réfrigérants d'eau atmosphériques.

Ces réfrigérants se présentent sous la forme d'un tour, généralement en bois et pourvue à sa partie inférieure élargie d'un garnissage en lattes, tandis que sa partie supérieure ouverte sert de cheminée pour le tirage naturel de l'air. A l'aide d'une pompe l'eau à refroidir est envoyée sur le garnissage de la tour à contre-courant de l'air froid arrivant par le bas. Le refroidissement d'eau est basé sur le principe d'une évaporation partielle.

L'épuration des eaux usées industrielles est un grave et en même temps très difficile problème à résoudre. En effet, les eaux usées industrielles peuvent contenir aussi bien des suspensions mécaniques que des acides, alcalis et sels en dissolution en combinaison et concentration très variables. En particulier les eaux usées provenant des industries traitant les matières organiques contiennent souvent du phénol et d'autres substances toxiques pour les êtres vivants. Les lessives provenant des industries de la cellulose et du papier et qui n'ont pas été convenablement neutralisées sont mortelles pour les poissons.

Les principaux modes d'épuration des eaux usées consistent en une séparation par précipitation des impuretés, neutralisation des composés nocifs ou agressifs à l'aide de substances spéciales. Souvent les substances organiques (phénol, aniline) sont éliminées de l'eau par distillation en présence de vapeur d'eau, ou bien par leur extraction à l'aide de substances liquides non solubles dans l'eau, soit encore en faisant passer les eaux usées sur un réfrigérant et en y envoyant par le bas un courant d'air sous pression.

Toutefois, une des méthodes des plus sûres du traitement des eaux usées est la méthode biochimique qui consiste à oxyder les matières organiques contenues dans ces eaux. En particulier, les traces de phénol, les matières nocives contenues dans des lessives de cellulose sont oxydées à l'aide de bactéries spéciales. Le traitement biochimique des eaux usées est réalisé soit naturellement sur les champs d'épandage, soit dans des bassins artificiels ou sur des lits filtrants dans des conditions particulièrement favorables de fermentation pour les bactéries. Toutes ces installations nécessitent en général de grandes surfaces et sont, par suite de cela très encombrantes.

Les matières fines en suspension dans les eaux usées industrielles sont le plus souvent éliminées par addition de substances coagulantes ou floculantes. On entend sous floculantes des substances de poids moléculaire élevé qui, étant en solution aqueuse, y sont rapidement hydrolysées. Ainsi, l'emploi d'un mélange de polyacrylamide — substance floculante et de sulfate d'aluminium — substance coagulante, constitue un moyen efficace de coagulation et par suite d'élimination des fines substances organiques et minérales en suspension dans l'eau.

Les eaux usées provenant d'entreprises traitant les métaux non ferreux et renfermant de nombreux ions cuivre, plomb, nickel, zinc, sont purifiées soit en éliminant par précipitation les cations sous forme de composés insolubles suivie d'une filtration, soit en appliquant les cationites. A l'aide de filtres à cationites il est possible d'obtenir une élimination presque totale des ions métal des eaux usées. En régénérant ensuite les cationites les métaux passent en solution et sont ultérieurement récupérés à l'état concentré.

Le problème à l'ordre du jour est celui de trouver des procédés plus efficaces de traitement des eaux usées industrielles et d'organiser dans toutes les entreprises chimiques des stations de traitement qui permettraient d'atteindre un haut degré de purification.

CHAPITRE III

POUVOIR ÉNERGÉTIQUE DE L'INDUSTRIE CHIMIQUE

1. Sources d'énergie utilisées en industrie chimique

Au cours des réactions chimiques il se produit soit un dégagement d'énergie, soit sa dépense, soit encore sa transformation en une autre forme d'énergie. L'énergie est consommée non seulement pour produire des réactions chimiques, mais encore pour effectuer le transport des matières premières, leur concassage, leur filtration, pour produire la compression des gaz, etc..., autremant dit, dans tous les cas il y a dépense d'énergie.

Cette **dépense d'énergie** nécessaire pour obtenir divers produits chimiques est fort variable. C'est ainsi que certains produits exigent pour leur fabrication une grande dépense d'énergie, d'autres des quantités beaucoup moindres (tableau 1):

Tableau 1

Quantité moyenne d'énergie électrique nécessaire pour fabriquer 1 tonne de produit (en kwh)

Produit	Energie dépensée (en kwh/t)
Aluminium	18 000—20 000
Magnésium	17 500—18 000
Carbure de calcium (à 80 %)	2 700—3 200
Phosphore	13 000—20 000
Ammoniac synthétique	3 000—3 500
Chlore	2 300—3 500
Acide sulfurique	60—100
Sulfate d'ammonium	50—70
Nitrate d'ammonium	7—15
Superphosphate	2—10

A coté de produits exigeant pour leur fabrication une quantité relativement faible d'énergie par tonne de produit, la grande industrie

chimique oderne fait appel à une quantité de plus en plus grande d'énergie sous ses aspects les plus divers, à tel point que lors de l'étude d'un projet d'une usine chimique le chapitre sur la dépense d'énergie figure pour 13 à 53 % de la somme totale du prix de l'usine.

Différents types d'énergie. L'énergie électrique est utilisée en industrie chimique sous forme de procédés électrochimiques (électrolyse des solutions, des métaux fondus), de procédés électrothermiques (fusion, chauffage, réactions de synthèses à températures élevées, etc.), de procédés électromagnétiques, de procédés électrostatiques (précipitations des poussières et des brouillards, électrocracking des hydrocarbures, etc.), de procédés électroniques, largement utilisés aujourd'hui pour le contrôle et l'automation des procédés chimiques.

La transformation de l'énergie électrique en énergie mécanique a trouvé une large application dans l'industrie chimique, en particulier pour les opérations exigeant une force mécanique, telles que concassage, broyage, mélangeage, centrifugation, comme moyen pour faire actionner les ventilateurs, les compresseurs, les pompes, etc.

L'énergie thermique joue également un rôle important dans l'industrie chimique. Elle est tout d'abord utilisée dans les phénomènes purement physiques au cours desquels il ne se produit aucune réaction chimique : chauffage, fusion, séchage, évaporation, distillation. Elle sert également pour réchauffer les matières au cours des réactions endothermiques.

L'énergie issue de la transformation nucléaire en particulier la synthèse de l'hélium à partir d'atome d'hydrogène, a pris une grande extension dans l'industrie moderne. C'est ainsi que l'énergie nucléaire est transformée en énergie électrique dans les centrales atomiques. Dans le domaine de la science pure, ainsi qu'en industrie, certains isotopes radioactifs sont utilisés comme moyen de contrôle pour les analyses chimiques et les opérations technologiques. De plus en plus, en industrie, on utilise le phénomène du rayonnement radioactif pour effectuer certaines réactions chimiques telles que la réaction de polymérisation, la synthèse du phénol, de l'aniline, etc.

Au cours des phénomènes biologiques, l'énergie chimique peut s'accumuler ou être utilisée. Ceci a lieu, en particulier dans la fabrication de produits alimentaires (industrie des levures, de l'alcool, de la bière), de l'acétone, de l'acide acétique et d'autres acides organiques.

L'énergie lumineuse a trouvé beaucoup d'applications intéressantes dans les réactions photochimiques pour effectuer, entre autre, la synthèse du chlorure d'hydrogène à partir de ses éléments, dans les réactions d'halogénation de composés organiques, etc.

Le phénomène photo-électrique, dans lequel l'énergie lumineuse est directement transformée en énergie électrique est aussi largement utilisé dans le domaine de contrôle et d'automation des procédés de fabrication.

Sources d'énergie.— Les sources d'énergie utilisées en industrie sont très diverses. On les classe selon leur type, leur valeur énergétique et leur réserve dans la nature.

Voyons tout d'abord les types d'énergie. On distingue les énergies non renouvelables et les énergies renouvelables. Parmi les premières sont le charbon, le pétrole, les schistes bitumineux, le gaz naturel, énergies qui, une fois utilisées ne peuvent plus être renouvelées. Quant aux sources d'énergies renouvelables on distingue l'énergie hydraulique, les combustibles organiques, l'énergie éolienne, solaire qui, en effet, se trouvent sans cesse renouvelées dans la nature.

La valeur d'une source d'énergie est donnée par la quantité d'énergie que l'on peut en utiliser. La valeur des combustibles est caractérisée par le nombre de kwh que l'on obtient en utilisant la chaleur dégagée par la combustion complète de 1 kg ou de 1 m^3 du combustible. Cette valeur varie selon les combustibles différents. C'est ainsi que la valeur moyenne, soit en kwh/kg, soit en kwh/m^3, des combustibles les plus courants est la suivante :

Houille	8,0 kwh/kg
Coke	7,2 kwh/kg
Charbon brun	2,5 kwh/kg
Tourbe	4,0 kwh/kg
Gaz de cokerie	4,8 kwh/m^3
Gaz naturel	10,6 kwh/m^3

L'intérêt pratique de l'utilisation des diverses sources d'énergie dépend d'un certain nombre de facteurs, parmi lesquels l'importance de ses réserves naturelles, de sa situation géographique, des voies d'accès pour son exploitation, la possibilité de son transport jusqu'au lieu de son utilisation.

Le rôle joué par les diverses sources d'énergie dans l'économie mondiale est fort variable. D'après les statistiques de l'ONU pour l'année 1952 le bilan énergétique mondial serait le suivant (tableau 2).

D'après ce tableau on constate que la houille comme source d'énergie occupe le premier rang dans le monde (41 %), tandis que le pétrole et le gaz naturel ne viennent qu'au second rang avec 36 %. Cependant à l'échelle mondiale le pétrole et le gaz naturel tendent de plus en plus à supplanter la houille. Dans le tableau ci-dessus ne figure pas l'énergie nucléaire, dont l'emploi sera d'autant plus large au fur et à mesure que son prix de revient baissera.

D'autres sources d'énergie telles que l'énergie solaire, éolienne, énergie des marées, énergie de la chaleur des couches profondes de la terre acquerront dans un très prochain avenir une plus grande importance.

La répartition géographique des grands centres d'industrie chimique demeure toujours sous la dépendance étroite des sources d'énergie

Tableau 2

Bilan énergétique mondial

Source d'énergie	Production en milles de milliards de kwh — 10^3	% par rapport à la production mondiale totale
Houille	12,0	41,4
Charbon brun et tourbe	1,3	4,5
Pétrole	7,7	26,5
Gaz naturel	2,7	9,3
Soit au total sous forme de combustible minéral	23,7	81,7
Houille blanche	0,4	1,4
Combustible organique	4,6	15,9
Energie musculaire des animaux de trait	0,3	1,0
Soit au total général	29,0	100,0

électrique, ainsi que du combustible obtenu à bon marché. De ce point de vue, l'utilisation des sources d'énergie locales est toujours plus avantageuse que celle des sources d'énergie qui sont amenées de loin. Cependant l'emploi du gaz naturel amené par pipe-line à de grandes distances fait exception à la règle, et son utilisation est souvent plus économique que l'utilisation des énergies locales.

2. Utilisation rationnelle de l'énergie

L'industrie chimique qui emploie des quantités considérables d'énergie, ce facteur énergie intervient pour une large part dans la formation du prix de revient des produits fabriqués. Or, le facteur économique essentiel d'une énergie est représenté par son « coefficient d'utilisation ». Ce coefficient est égal au rapport entre la quantité théorique d'énergie nécessaire pour fabriquer une unité (en poids ou en volume) d'un produit donné et la quantité d'énergie réellement utilisée. Nombreux sont encore les procédés de fabrication dont le coefficient d'utilisation de l'énergie reste faible ; ceci dénote un gaspillage improductif de l'énergie. Etant donné que dans certaines régions, d'une part, la disponibilité en énergie est limitée, et que, d'autre part, son prix de revient reste élevé, il est donc indispensable de veiller à ce que cette énergie soit utilisée dans les meilleures conditions possibles.

En industrie chimique la source essentielle d'énergie reste encore la chaleur. Malheureusement, une grande partie de cette chaleur est emportée par les produits de réaction à mesure qu'on les retire des réacteurs, par les gaz d'échappement ou par perte de chaleur dans l'atmosphère ambiante. Dans ce cas le degré d'utilisation de la chaleur est donné par le rendement thermique η qui est représenté par le rapport entre la quantité de chaleur nécessaire pour qu'une réaction ait lieu et la quantité totale de chaleur fournie. Ce rendement thermique utile représente un cas particulier du coefficient d'utilisation de l'énergie.

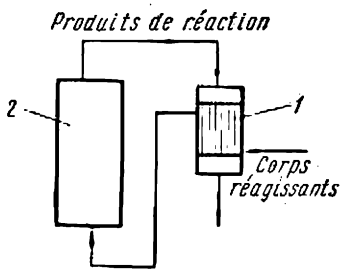


Fig. 9. Utilisation de la chaleur des produits d'une réaction chimique ou de gaz d'échappement: *1* — échangeur thermique; *2* — appareil réactionnel

La chaleur que possèdent les produits de réaction ou les gaz d'échappement peut être utilisée pour réchauffer préalablement les substances qui entrent dans un réacteur (fig. 9). Dans ce cas, les corps réagissants passent tout d'abord à travers un échangeur thermique (par exemple, tubulaire) *1*, où ils se réchauffent par la chaleur des produits de réaction sortant d'un appareil réactionnel *2*, après quoi ils sont dirigés dans ce même appareil *2*. De cette façon l'échange de chaleur entre les corps chauds et froids se fait d'une manière continue à travers les parois des tubes de l'échangeur. Ces appareils ont reçu le nom de récupérateur de chaleur.

En dehors de ces récupérateurs de chaleur l'industrie utilise également des appareils spéciaux appelés régénérateurs de chaleur.

Le fonctionnement de ces appareils est périodique. Ils se composent essentiellement de chambres, à l'intérieur desquelles se trouve un remplissage, généralement en briques, en forme de grille. Les gaz chauds sortant des fours passent à travers cette grille et cèdent leur chaleur au remplissage. Afin que l'échange de chaleur puisse être continu, on dispose de deux appareils identiques (fig. 10).

Les gaz chauds pénètrent dans le régénérateur muni d'un remplissage *3* par le tuyau d'entrée; les clapets *8* occupent une position telle que les gaz passent d'abord à travers le remplissage *3* de régénérateur *1*, lui cèdent leur chaleur et sont ensuite évacués à l'air libre par le tuyau *5*. Quant aux gaz froids ils entrent dans le régénérateur *2* par le tuyau *6*, traversent le remplissage *3*, préalablement réchauffé, empruntent sa chaleur et sortent par le tuyau *7* pour être dirigés vers le lieu de leur utilisation. Au bout d'un certain temps le clapet se déplace automatiquement et occupe la position indiquée en pointillé, et les

gaz froids commencent alors à circuler à travers le remplissage préalablement réchauffé du régénérateur *1*, tandis que les gaz chauds circulent à travers le remplissage refroidi du régénérateur *2*, et ainsi de suite.

Les récupérateurs et les régénérateurs de chaleur sont également employés dans les installations frigorifiques.

Ainsi, la chaleur des produits de réactions chimiques et de gaz d'échappement est utilisée pour la production de la vapeur dans des chaudières spéciales, dites chaudière-utilisatrices (fig. 11). Les gaz chauds circulent dans la tubulure *1* montée à l'intérieur de la chaudière *2*. L'eau entre dans la chaudière par le soupape d'admission *3* dans l'espace intertubulaire. La vapeur formée sort de la chaudière par la vanne *4* après avoir franchi un séparateur de liquide *5*.

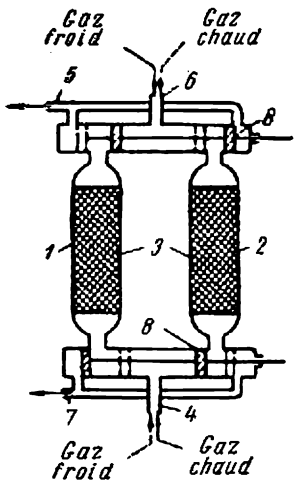


Fig. 10. Schéma du fonctionnement des régénérateurs de chaleur: *1, 2* — régénérateurs de chaleur; *3* — remplissage du régénérateur; *4, 6* — tuyauteries d'entrée des gaz dans les régénérateurs; *5, 7* — tuyauteries de sortie des gaz des régénérateurs; *8* — clapet

La chaleur des produits d'échappement peut être utilisée pour les opérations de séchage, de concentration, de distillation, etc.

Ainsi donc, par une utilisation rationnelle de la chaleur, il devient possible d'économiser des quantités considérables de combustibles. Aujourd'hui, on ne peut plus considérer le combustible uniquement comme une source de chaleur. Le charbon, la tourbe, les schistes bitumineux, le pétrole, le gaz naturel constituent de précieuses matières premières pour l'industrie chimique. Autrement dit, il s'agit d'une utilisation chimico-énergétique mixte des combustibles, en tant que matière première pour l'industrie chimique et en tant que source d'énergie.

L'utilisation de l'énergie électrique est étudiée en détail dans les cours spéciaux d'électrotéchnique. Cependant, en industrie chimique il existe des formes d'utilisation très spéciales de l'énergie électrique. C'est ainsi qu'en utilisant les procédés électrochimiques on peut diminuer très sensiblement la consommation en énergie électrique par élimination des pertes ohmiques dans les contacts et les barres d'amenée de courant, on peut également diminuer la résistance des électrolytes par une augmentation de leur conductivité et une réduction de la distance entre les électrodes. En outre, dans certains cas, il est encore possible de réduire la polarisation des électrodes et leur surtension. Dans les fours électriques, la dépense d'énergie dépend essentiellement du type de leur construction, de la qualité des électrodes dont la résistance électrique cherche-t-on à diminuer, du courant d'alimentation, etc...

Au cours des procédés se passant sous pressions élevées, en vue de diminuer la dépense d'énergie électrique qui se transforme en éner-

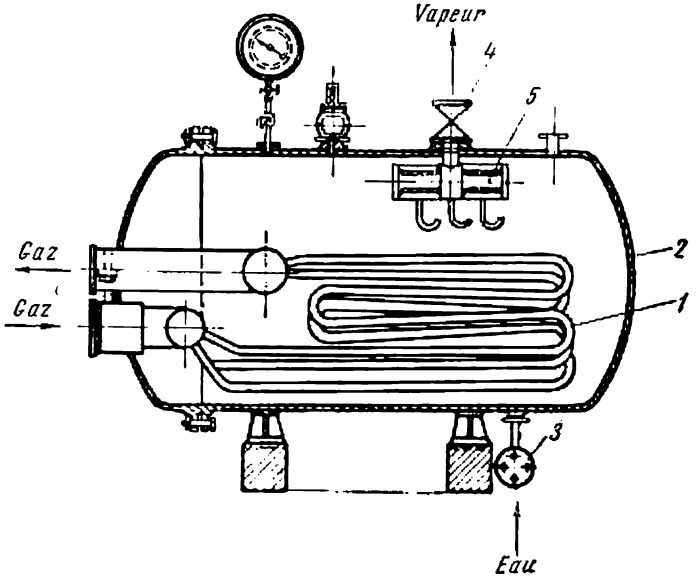


Fig. 11. Chaudière-utilisatrice: *1* — tubulure; *2* — enveloppe; *3* — soupape d'admission de l'eau; *4* — vanne d'évacuation de la vapeur; *5* — séparateur de liquide

gie mécanique, on cherche à utiliser l'énergie de gaz ou de liquides comprimés se trouvant sous pression. C'est le cas, par exemple, de l'installation spéciale dite groupe « moteur-pompe-turbine », dont le principe de travail est représenté sur la figure 12. Le gaz sous pression arrive au bas de la tour *1*, entre en contact avec le liquide qui entoure le remplissage de la tour; ensuite, le gaz est évacué par une sortie placée à la partie supérieure de la tour, tandis que le liquide s'écoule par une sortie inférieure. A côté de la tour se trouve placé le groupe « moteur-pompe-turbine »

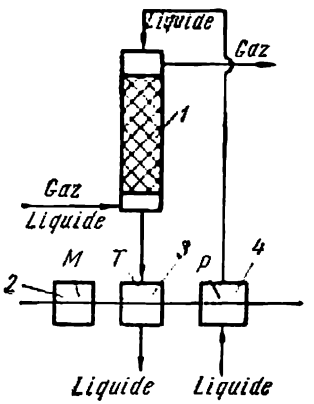


Fig. 12. Schéma du groupe « moteur-pompe-turbine »: *1* — tour; *2* — moteur; *3* — turbine; *4* — pompe

dans lequel le moteur *2*, la roue de la turbine *3* et les palettes de la pompe multicellulaire *4* ont un arbre commun. La pompe *4* ali-

mente la tour en liquide. Le liquide sortant sous pression de la tour tombe sur les aubes de la turbine *3* et lui imprime un mouvement de rotation. Du fait que le rotor de la turbine et les palettes de la pompe sont tous montés sur un même arbre, une partie de l'énergie du liquide est utilisée pour faire actionner la pompe, autrement dit, alimenter la tour en liquide. La perte d'énergie est compensée par l'énergie fournie par le moteur *3*.

Par un procédé identique on peut utiliser l'énergie d'un gaz comprimé.

CHAPITRE IV

LOIS ESSENTIELLES DES PROCÉDÉS CHIMIQUES

La technologie chimique est une science de synthèse, basée essentiellement sur les lois générales de la chimie organique et de la chimie physique, de la physique, de la mécanique et d'autres sciences techniques. Si, dans les sciences ci-dessus mentionnées, on étudie les phénomènes uniquement du point de vue soit chimique, soit physique dans la technologie chimique, par contre, on doit considérer, à la fois, la réaction de tous ces phénomènes les uns par rapport aux autres, dont l'ensemble constitue ce que l'on appelle le procédé technologique.

En règle générale, la technique chimique se compose de plusieurs stades: 1) la mise en réaction des matières premières; 2) la réaction chimique proprement dite et 3) sortie des produits obtenus.

1. **Mise en réaction des matières premières** se fait soit par diffusion moléculaire, soit par convection. Lorsque la convection a lieu par un mélangeage énergique des corps réagissants, on dit qu'il y a diffusion par turbulence. Dans le cas d'un système à plusieurs phases * l'amenée des corps en présence peut se faire de plusieurs façons: par absorption, adsorption ou désorption des gaz, par condensation des vapeurs, par fusion des corps solides ou leur dissolution dans des liquides, par évaporation de liquides ou par distillation des corps solides. A la base de toutes ces réactions le phénomène de la diffusion joue un rôle essentiel.

2. **Réactions chimiques.** Etant donné que les matières premières ne sont jamais à l'état rigoureusement pur, mais contiennent des impuretés dans toute réaction chimique à coté des réactions principales, donnant naissance à des produits principaux, peuvent se produire des

---

* On désigne par système tout groupe de substances qui réagissent entre elles soit par voie physique, soit par voie chimique. Par phase — ensemble des parties uniformes du système, identiques par sa composition et propriétés physiques et chimiques et délimitées des autres parties du système par une surface de séparation.

réactions dites secondaires ou parallèles sans valeur pour l'industrie constituant les substances de déchet.

Les produits secondaires peuvent se former aussi bien au cours de la réaction principale, qu'au cours des réactions secondaires entre les produits principaux et les impuretés. La plupart du temps lors de l'analyse des procédés industriels on ne tient pas compte de toutes les réactions, mais seulement de celles qui déterminent la quantité ou la qualité des produits principaux.

3. **L'élimination des produits de la zone de réaction** se fait comme pour la mise en réaction, c'est-à-dire en utilisant les phénomènes de la diffusion, de la convection, le passage du produit de l'état d'une phase (gazeux, liquide ou solide) en un autre.

La vitesse totale de tout procédé chimique, est limitée par celle des réactions élémentaires qui s'effectue le plus lentement des autres, à moins que les vitesses de réactions élémentaires soient commensurables. Dans le cas où la vitesse de réaction d'un système est freinée par la réaction chimique même, on dit que le système évolue dans le domaine d'une façon cinétique *, et on intervient alors en agissant sur les facteurs qui freinent cette réaction, en particulier sur le facteur concentration, la température, la catalyse, etc... Par contre, si la vitesse de la réaction est limitée par le retard de la mise en réaction des substances du système ou le retard de l'évacuation des produits obtenus, on dit alors que le système évolue dans le domaine de la diffusion et on intervient en augmentant la vitesse de celle-ci par brassage (turbulence du système réagissant), en élevant la température, le degré de concentration, ou encore en amenant le système, constitué de plusieurs phases, en un système formé par une phase unique. Si donc les vitesses de chacune des réactions élémentaires sont commensurables, il faudra alors agir de préférence par de tels facteurs qui activent le phénomène de la diffusion aussi bien que la réaction elle-même.

Si l'on désire que les procédés de fabrication se fassent dans les meilleures conditions possibles, tant du point de vue quantité que du point de vue qualité des produits obtenus, il est indispensable de bien connaître les lois qui régissent les réactions chimiques, et ceci en choisissant au mieux les paramètres chimiques et physiques.

En d'autres termes, les spécialistes devront toujours appliquer les principes fondamentaux de la chimie lorsqu'ils auront soit à améliorer un procédé de fabrication déjà existant, soit, surtout, à mettre au point une fabrication nouvelle.

Dans ce cas on doit, avant toute chose, faire une étude approfondie de divers procédés existants et choisir celui qui convient le mieux dans les conditions données et établir un tableau technologique du procédé, autrement dit étudier les divers stades successifs du procédé et le régime technologique pour chacun d'eux.

---

* La cinétique chimique a pour objet l'étude des vitesses et des facteurs agissant sur ces vitesses dans les systèmes chimiques.

Par régime technologique on entend l'ensemble des paramètres technologiques essentiels qui interviennent au cours du procédé de fabrication: durée, degré de concentration des substances en réaction, température et pression à laquelle a lieu le procédé, intensité de brassage, emploi de catalyseur, et de bien d'autres facteurs intervenant pour activer la réaction considérée.

Une fois établis les paramètres technologiques de base, on doit maintenant choisir les appareils dans lesquels vont avoir lieu les réactions, calculer le bilan énergétique et les matériaux nécessaires, et ensuite, sur la base de ces données, établir les dimensions et le nombre de chacun des appareils devant figurer pour chaque stade de fabrication. Le problème du spécialiste est d'autant plus compliqué que les divers stades de fabrication sont étroitement liés entre eux. C'est ainsi que l'étude comparée de la qualité d'un procédé de fabrication donné est basée uniquement sur le calcul théorique aussi bien de l'énergie que des matériaux nécessaires. C'est pourquoi, il est souvent indispensable de faire l'étude du projet à plusieurs reprises compte tenu de ses différents aspects pratiques.

Parmi les calculs les plus compliqués sont ceux qui se basent sur les lois fondamentales de la chimie.

1. Bilan matière et bilan énergétique

Ces bilans doivent être établis aussi bien lors d'un calcul d'un projet nouveau que pour vérifier le bien fondé d'un procédé de fabrication déjà en cours.

Le bilan matière s'établit en prenant pour base la réaction globale principale et les réactions secondaires suivant le principe de la conservation de la matière.

Les données du calcul, sous forme de masse ou du poids des substances entrant en réaction et des impuretés de toutes sortes, sont fournies par l'analyse. Ces données sont ensuite comparées avec la masse ou le poids du produit obtenu et des déchets s'il y a lieu. D'après la loi de la conservation de la matière, la somme totale des substances entrant en réaction dans l'appareil (ou entrant à l'atelier), c'est-à-dire figurant sous la rubrique crédit doit être égale à la somme des produits fabriqués figurant sous la rubrique dépense. La notion de cette loi permet de trouver par le calcul la quantité des substances entrant en réaction et des impuretés qui, par le procédé courant des pesées serait assez difficile à déterminer, tandis que la quantité du produit à obtenir est fixée d'avance pour le calcul d'un projet ou bien est déterminée par la méthode des pesées courantes dans le cas d'une fabrication déjà en cours.

L'établissement du bilan matière se fait habituellement en calculant la dépense des matières premières utilisées et la quantité des pro-

duits secondaires obtenus par unité de produit principal (kg, t) ; parfois on établit le bilan par unité de masse des matières premières ou encore par unité de temps (heure, 24 heures, mois).

En fait, dans l'industrie, même les principaux composants des matières premières peuvent réagir entre eux en dehors des réactions principales ; en outre, les réactions secondaires se forment aux dépens des impuretés contenues dans les matières premières. Comme nous l'avons indiqué précédemment, on ne peut connaître rigoureusement toutes les réactions qui se produisent au cours des processus industriels et les produits secondaires formés ; on ne tient généralement compte que des réactions essentielles et des produits qui ont pour l'industrie une certaine valeur, autrement dit le bilan matière n'a qu'une valeur approchée. On admet donc, en pratique, que la rubrique crédit n'est pas rigoureusement égale à celle dépence.

Pour le calcul des bilans matière on utilise la formule:

$$G_s + G_l + G_g = G'_s G'_l G'_g \qquad (1)$$

où G_s, G_l, G_g représentent respectivement les masses des substances entrant en fabrication (masse solide, liquide ou gazeuse), autrement dit l'entrée des matières, tandis que G'_s, G'_l, G'_g— les masses des produits obtenus. De la formule (1) on peut déduire une des valeurs inconnue connaissant toutes les autres. En pratique il arrive parfois que certaines phases manquent (phase solide, liquide ou gazeuse) ou que des produits différents se présentent tous sous une même phase, alors la formule (1) se simplifie ou se complique en conséquence. Bien souvent, en fin du calcul, on représente le bilan soit sous forme d'un tableau, soit sous forme d'une courbe.

Bilan énergétique est établi en se basant sur la loi de la conservation de l'énergie. Habituellement on étudie le bilan chaleur, plus rarement le bilan électroénergétique.

Le bilan chaleur est calculé pour chaque appareil séparément selon les valeurs du bilan matière et du bilan chaleur du procédé de fabrication envisagé dans l'appareil donné, en tenant également compte de la quantité de chaleur enlevée à l'appareil une fois la réaction terminée. Ce qui a été exposé ci-dessus au sujet de l'établissement et de l'application du bilan matière reste vrai en ce qui concerne le bilan chaleur. En particulier, il peut être représenté sous forme d'une formule, d'un tableau ou d'une courbe.

Le bilan chaleur se présente sous la forme:

$$Q_s + Q_l + Q_g + Q_r + Q_d = Q'_s + Q'_l + Q'_g + Q'_r + Q'_d \qquad (2)$$

où Q'_s, Q'_l, Q'_g représentent les quantités de chaleur introduites dans l'appareil respectivement avec les matières solides, liquides et gazeuses, tandis que Q'_s, Q'_l, Q'_g — les quantités de chaleur enlevées par les produits obtenus. * Ces quantités de chaleur correspondant aux

* La signification de Q_r et de Q_d sera donnée plus loin.

divers corps sont appelées t e n e u r e n c h a l e u r. Cette teneur en chaleur est déterminée pour chacun des corps entrant ou sortant de l'appareil à l'aide de la formule:

$$Q = G \cdot c \cdot t \qquad (3)$$

dans laquelle G représente la masse du corps, c sa capacité calorifique moyenne et t sa température en degré centigrade.

La capacité calorifique d'un corps pour une température voulue T°K (ou t°C) est donnée par la formule du type:

$$c_r = a_0 + a_1 T \pm a_2 T^2 \text{ J/kg, °C} \qquad (4)$$

dans laquelle les valeurs des coefficients a_0, a_1, a_2 sont données par les tables des ouvrages techniques (mémentos, cours de chimie technique, cours de physico-chimie, etc.).

En général pour les corps solides, la loi reste encore valable, selon laquelle la capacité calorifique atomique des divers éléments est la même et reste approximativement égale à 27 joules/atome-gramme, °C *, tandis que la capacité calorifique moléculaire est égale à la somme des capacités calorifiques atomiques des atomes entrant dans la molécule. Pour les liquides la teneur en chaleur comprend également la chaleur de fusion, tandis que pour les corps gazeux, elle comprend aussi la chaleur de vaporisation, dans le cas où ces phénomènes de transformation (c'est-à-dire la fusion, la vaporisation) ont lieu dans les appareils que l'on calcule.

La chaleur dégagée par les réactions exothermiques peut être déterminée aussi bien par la réaction principale que par la réaction secondaire à partir de l'équation de la réaction générale. Par exemple, dans une réaction de synthèse

$$A + B = D + q_r \qquad (5)$$

la chaleur dégagée par la réaction entre les corps A et B est égale au produit de la concentration molaire du corps D par la chaleur q_r dégagée par la réaction. La chaleur totale Q_r dégagée par l'ensemble des réactions et par d'autres phénomènes exothermiques est égale à la somme des chaleurs dégagées par toutes les réactions exothermiques prises séparément et de la chaleur dégagée par d'autres phénomènes qui ont lieu à l'intérieur de l'appareil considéré (tels que absorption, adsorption, condensation, cristallisation **, dissolution, etc.). D'une façon analogue on déterminera la chaleur absorbée Q'_r au cours des réactions endothermiques et des phénomènes qui ont lieu avec absorption de la chaleur (tels que désorption, formation de vapeurs **, fusion **, dissolution, etc.). Dans tous les cas précités, la quantité de chaleur dégagée ou absorbée q_r au cours de ces réactions est déterminée

* A l'exception des éléments H, B, C, O, F, Si, P, S, pour lesquels la capacité calorifique atomique est respectivement égale à 9,6 11,3 7,5 16,7 20,9 15,9 22,6 22,6.

** Dans le cas où ces facteurs du bilan de chaleur n'ont pas déjà été inclus dans la teneur en chaleur des corps considérés.

soit à l'aide de tables figurant dans les mémentos, soit par la méthode expérimentale, ensuite on multiplie le chiffre trouvé par la quantité de produit obtenu qui peut être un produit nouveau, un produit de condensation ou de cristallisation, etc...

L'effet calorifique d'une réaction peut être déterminé par application de la loi d'Hesse comme étant la différence entre la chaleur de formation de tous les corps figurant dans la seconde partie de l'équation et la chaleur de formation des corps figurant dans la première partie. Par exemple, pour l'équation (5) l'effet calorifique isobare sera :

$$q_r^0 = q_{fD} - (q_{fA} + q_{fB}). \tag{6}$$

Les chaleurs de formation isobares de divers corps à partir de leurs éléments constitutifs q_f^0 (ou ΔH_0) sont indiquées dans la plupart des mémentos techniques.

Pour leur établissement, on utilise les conditions conventionnelles suivantes : température de 25°C, pression de 1 atm et pour les substances en dissolution la concentration est de 1 mole par 1 kg de solvant. Les gaz et les solutions sont supposés être parfaits.

A l'aide des tables relatives aux chaleurs de formation on peut déterminer également la chaleur nécessaire pour faire passer un corps d'un état en un autre, autrement dit pour déterminer la chaleur de fusion ou de vaporisation.

Pour connaître la relation qui existe entre l'effet calorifique d'une réaction et sa température on applique les séries de puissance de Nernst obtenues en intégrant la formule de Kirchhoff

$$q_r = q_r^0 - \int_0^T \Delta \cdot c_r \, dT \tag{7}$$

en prenant les coefficients empiriques de la formule (4), la formule de Nernst devient :

$$q_r = q_r^0 - \Delta a_0 T \pm 1/2 \Delta a_1 T^2 \pm \ldots \tag{8}$$

où Δa_0, Δa_1, etc... représentent la différence des coefficients respectifs de l'équation (4) pour les produits obtenus et les substances mises en réaction. Les valeurs de ces coefficients Δa_0, Δa_1 sont données sous forme de tables dans les formulaires et les précis techniques des différentes branches spéciales de l'industrie.

La quantité de chaleur Q_n cédée à l'intérieur d'un appareil donné peut être calculée par la quantité de chaleur perdue par le corps transporteur de la chaleur ; par exemple, pour l'eau chaude :

$$Q_n = G \cdot c \, (t_{\text{ent.}} - t_{\text{sor.}}) \tag{9}$$

et pour la vapeur :

$$Q_n = G \cdot r \tag{9a}$$

ou bien peut se déterminer d'après une des formules relatives à la transmission de la chaleur à travers les parois chauffantes:

$$Q_n = k_T \cdot F\,(t_c - t_f)\,\tau, \qquad (10)$$

où k_T — coefficient de transmission de la chaleur; F — surface des parois chauffantes; t_c — température de la substance chauffante (eau, vapeur); t_f — température du corps froid à réchauffer; τ — chaleur de vaporisation. A l'aide de formules identiques on peut déterminer également la quantité de chaleur perdue par les substances en réaction à l'intérieur de l'appareil considéré, ou bien la chaleur Q_n' perdue par rayonnement dans l'air ambiant.

Cette dernière catégorie de perte est déterminée le plus souvent par le changement de la température survenant au fluide refroidisseur (air ou eau).

2. Classification des procédés de fabrication d'après l'état physique des matières en réaction

Les procédés technologiques et la construction même des appareils dépendent essentiellement de l'état physique des substances à traiter, c'est la raison pour laquelle lorsqu'on étudie les principes fondamentaux régissant les procédés technologiques, on les classe selon l'état physique des substances entrant en réaction; cependant, toute autre classification est toujours possible.

Les types de réactions entre les substances et les procédés technologiques qui en découlent, appartiennent tous à deux systèmes: les uns sont dits uniformes ou homogènes, les autres — non uniformes ou hétérogènes. Les systèmes homogènes sont ceux dans lesquels la réaction se fait entre les substances se présentant sous le même état physique: état gazeux (G), liquide (L) ou solide (S).

Tandis que les systèmes hétérogènes sont des systèmes où la réaction se fait entre des substances ayant des états physiques ou phases différents; le nombre des phases peut être de 2 ou plus de 2 *. Les systèmes à 2 phases sont du type gaz — liquide, gaz — solide, liquide — liquide (non miscible à l'autre liquide), liquide — solide et solide — solide. Dans ce qui va suivre ces différents systemes seront représentés par les symboles: G — L, G — S, L — L, L — S, S — S respectivement. On trouve également des systèmes ayant plusieurs phases solides ou plusieurs phases liquides. Dans l'industrie on utilise le plus souvent les systèmes du type G — L, G — S, L — S.

* Dans les systèmes hétérogènes les phases en présence peuvent être également soit homogènes, soit hétérogènes selon la composition et les propriétés physiques et chimiques des substances de ces systèmes.

Dans les systèmes homogènes les réactions sont généralement plus rapides, les procédés technologiques plus simples et par suite plus facile à conduire que dans les systèmes hétérogènes, c'est pourquoi on cherche toujours à travailler des systèmes homogènes. En outre en phase liquide les réactions sont particulièrement rapides ainsi que dans le cas de passage d'une phase en une autre. Par conséquent il est toujours préférable d'amener les substances solides, ou tout au moins une d'elles, à l'état liquide, soit par fusion, soit par dissolution ; il en sera de même pour les corps gazeux que l'on transforme en phase liquide soit par le procédé d'absorption, soit par leur condensation.

Dans l'industrie chimique les substances sont dites s o l i d e s, lorsque l e s é l é m e n t s d o n t e l l e s s o n t f o r m é e s (atomes, ions, molécules) d e m e u r e n t c o n s t a m m e n t à l a m ê m e d i s t a n c e l e s u n s p a r r a p p o r t a u x a u t r e s ; il en est de même des substances amorphes, tel que le verre, qui sont considérées, du point de vue physico-chimique comme des liquides à l'état de surrefroidissement.

Afin de pouvoir déterminer les conditions optima dans lesquelles vont se poursuivre les réactions chimiques on les classe selon qu'elles se produisent avec dégagement de la chaleur ou réaction exothermique, ou bien avec absorption de la chaleur ou réaction endothermique. Dans le même but, on étudie les réactions ou procédés à systèmes hétérogènes suivant leurs stades élémentaires ainsi que selon le caractère du stade freinant la réaction ; dans ce cas, on dit que la réaction se fait soit d'une façon cinétique, soit par diffusion.

Parmi les facteurs principaux, qui influent essentiellement sur toute réaction chimique, on doit considérer le facteur é q u i l i b r e et le facteur v i t e s s e. Les lois qui régissent ces deux facteurs sont très différentes selon que l'on a affaire à des systèmes homogènes ou à des systèmes hétérogènes. C'est pourquoi, après une étude des lois générales concernant l'ensemble des réactions chimiques, nous étudierons plus en détail les lois se rapportant plus spécialement à chacun des systèmes envisagés.

3. L'état d'équilibre dans les réactions chimiques

Les réactions chimiques peuvent être r é v e r s i b l e s ou i r r é v e r s i b l e s. Les réactions irréversibles se font toujours dans le même sens ; tandis que les réactions réversibles peuvent se faire tantôt dans un sens, tantôt en sens inverse. Dans les systèmes hétérogènes l a r é a c t i o n e s t d i t e r é v e r s i b l e l o r s q u e l a s u b s t a n c e o u l a c h a l e u r e s t s u s c e p t i b l e d e p a s s e r d ' u n e p h a s e d a n s l ' a u t r e e t i n v e r s e m e n t.

Dans toute réaction chimique l'état d'équilibre est caractérisé par le fait que la vitesse de réaction est identique lorsque la réaction

a lieu dans un sens ou dans le sens inverse, dans ce cas les quantités respectives des substances en présence restent inchangées tant que les conditions extérieures demeurent les mêmes. Par contre, si la température, la pression ou la concentration d'une des substances en présence change, l'équilibre est rompu et il se produit un phénomène de diffusion ou des réactions chimiques spontannées, tendant à rétablir l'état d'équilibre dans les conditions nouvelles. Pour l'état d'équilibre on peut appliquer le deuxième principe de la thermodynamique : d a n s t o u t s y s t è m e i s o l é, u n e d e s c o n d i t i o n s d e l ' é q u i l i b r e c h i m i q u e e s t q u e l a v a l e u r d ' e n t r o p i e S s o i t m a x i m a. En général, au cours des réactions spontannées cette valeur croît encore, tandis que dans un système en équilibre elle reste inchangée : $dS = 0$.

Loi de Le Chatelier. Dans toute réaction chimique l'influence des facteurs ou paramètres essentiels sur l'état d'équilibre de la réaction des systèmes homogènes et hétérogènes est déterminée qualitativement par la loi de Le Chatelier, selon laquelle, dans un système dont l'équilibre a été rompu, les changements qui interviennent ont tendance à diminuer l'action des effets qui rompt justement cet état d'équilibre du système.

Par exemple, l'application de la loi de Le Chatelier à une réaction exothermique de synthèse sera de la forme :

$$mA + nB \rightleftarrows pD + Q \qquad (11)$$

où m, n et p — concentrations molaires des substances A, B et D; Q — effet thermique de la réaction. Désignons par V le volume des corps et supposons que $V_A + V_B > V_D$, autrement dit que la réaction se fait avec diminution de volume.

Les principaux facteurs ou paramètres qui influent sur l'état d'équilibre de la réaction sont : la température — t, la pression — p et la concentration C_A, C_B et C_D. Pour que la réaction se fasse à droite, c'est-à-dire dans le sens de l'augmentation du produit formé (augmentation du rendement d'équilibre), d'après la loi de Le Chatelier il faut diminuer la température t et la concentration C_D, autrement dit éliminer le produit D au fur et à mesure qu'il se forme, et en même temps augmenter la pression p et les concentrations C_A et C_B. En outre, en augmentant la concentration C_A on augmentera la quantité du produit obtenu par rapport à celle de B, et réciproquement, une augmentation de concentration de B augmentera le rendement en produit D par rapport à la quantité de A *.

En appliquant la loi de Le Chatelier à un processus exothermique hétérogène d'absorption d'un gaz à partir d'un mélange de gaz par

* La réaction du type (11) est couramment utilisée dans les procédés industriels et sera souvent appliquée ultérieurement, en particulier pour l'oxydation du gaz sulfureux, absorption de l'anhydride sulfurique, synthèse de l'ammoniac, oxydation de l'oxyde nitrique, synthèse du chlorure d'hydrogène, synthèse de corps à poids moléculaire élevé, etc...

un liquide, on constate que la concentration d'équilibre du gaz dans le liquide ou le degré d'absorption du composant gazeux (rendement) augmente au fur et à mesure que diminue la température et augmente la pression totale, ainsi qu'avec une diminution de la tension de vapeur du gaz absorbé par rapport au liquide. On peut d'ailleurs obtenir la diminution de cette tension en enlevant le produit de la zone d'absorption par la formation d'un précipité sous forme de cristaux *. L'augmentation de la concentration (ou de la pression partielle) du corps absorbable dans le mélange gazeux augmente sa concentration d'équilibre dans le liquide, tandis que le degré d'absorption reste invariable.

Toujours d'après la loi de Le Chatelier, la dissolution d'une substance solide à l'état de cristaux dans un liquide augmente à moins que cette dissolution ait un caractère endothermique, au fur et à mesure que la thempérature augmente ; car l'énergie nécessaire pour rompre le réseau cristallin est, en général, plus élevée que celle nécessaire pour la solvatation des molécules.

Constante d'équilibre. Pour les systèmes aussi bien homogènes qu'hétérogènes évoluant dans le domaine cinétique, le déplacement quantitatif de l'équilibre est déterminé par la constante d'équilibre. En chimie physique cette constante d'équilibre est définie comme étant une valeur thermodynamique ; cependant, on peut la déduire également à partir de la loi d'action de masse, d'après laquelle, la vitesse d'une réaction, à un moment donné, est directement proportionnelle au produit des concentrations molaires des substances en réaction. Ainsi, pour la réaction (11) la vitesse de la réaction directe sera :

$$u_1 = k_1 [A]^m \cdot [B]^n \tag{12}$$

tandis que pour la réaction inverse

$$\overleftarrow{u_2} = k_2 \cdot [D]^p \tag{13}$$

où k_1 et k_2 — constantes des réactions directe et inverse ; $[A]$, $[B]$ et $[D]$ — concentrations molaires (ou pressions partielles) des substances en réaction au moment donné, autrement dit, ces valeurs sont variables avec le temps. Pour déterminer les valeurs $[A]$, $[B]$ et $[D]$ des gaz qui diffèrent sensiblement des gaz parfaits ainsi que des solutions concentrées, on doit considérer les volatilités (au lieu des pressions partielles) ou les activités chimiques (au lieu du degré de concentration).

La constante d'équilibre est définie comme étant le rapport entre la constante de la vitesse de la réaction directe et celle de la réaction inverse à l'état d'équilibre, autrement dit lorsque $\vec{u_1} = \overleftarrow{u_2}$:

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[D^x]^p}{[A^x]^m \cdot [B^x]^n} \tag{14}$$

* Par exemple, pour absorber le gaz carbonique on doit choisir une substance telle qu'en présence de CO_2 il se forme un précipité cristallin : le lait de chaux $Ca(OH)_2$ donne des cristaux de $CaCO_3$.

dans laquelle $[D^x]$, $[A^x]$, $[B^x]$ — concentrations ou les pressions partielles des substances en réaction en état d'équilibre. Pour les gaz, la valeur de K, dans la formule (14) peut être définie comme étant soit la pression partielle p (en atm), soit la concentration C (mol/m^3), soit enfin une fraction molaire de leur nombre N des substances en réaction. On obtient ainsi, les constantes d'équilibre K_p, K_c, K_N qui sont reliées entre elles par les équations

$$K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta N}, \tag{15}$$

$$K_p = K_N \cdot P^{\Delta N} \tag{15a}$$

où P — pression totale du mélange gazeux, ΔN — augmentation du nombre de moles des gaz par suite de la réaction.

Le plus souvent on utilise K_p, dont la valeur est indépendante de la pression. Pour obtenir les valeurs de K en unité relative, on substitue dans les formules pour K les valeurs relatives, par exemple, le rapport des pressions partielles réelles (atm) aux pressions normales de 1 atm.

Pour les solutions on utilise les concentrations molaires ou ioniques. Dans tous les cas où les gaz et les solutions considérés diffèrent sensiblement des gaz et des solutions parfaits, dans les formules ci-dessus on remplace les valeurs des concentrations par les activités chimiques correspondantes.

La formule (14) n'est donnée que pour pouvoir déterminer la valeur de la constante d'équilibre K ; car la plupart du temps les concentrations d'équilibre sont inconnues et ne sont déterminées qu'en partant des concentrations initiales connues et de la valeur de K. Quant aux différentes réactions leurs valeurs des constantes d'équilibre, déterminées soit par l'expérience, soit par l'analyse, en fonction de la température et de la pression, sont données sous forme de tables ou de courbes dans les formulaires et les ouvrages techniques.

Pour déterminer la valeur de K par voie expérimentale on la représente par le degré de conversion x. Ainsi, pour une réaction en phase gazeuse du type $A + B = D$, la valeur de K sera :

$$K_p = \frac{4x_p}{(1 - x_p^2)} \cdot P, \tag{16}$$

andis que pour la réaction du type $A + B = 2D$ ($H_2 + Cl_2 = 2HCl$) :

$$K_p = \frac{4x_p^2}{(1 - x_p)^2} \cdot P. \tag{17}$$

Pour calculer la valeur de K on se sert de tables des formulaires et des précis de chimie physique. Dans ces tables figurent généralement les chaleurs de formation (changement de teneurs en chaleur) q_p ou ΔH, les potentiels de formation isobares et isothermiques ΔZ, les changements de l'énergie libre ΔF, ainsi que les valeurs absolues d'entropie S à l'état normal, c'est-à-dire à la température de 25°C

et sous la pression de 1 atm. Si toutes les valeurs dans les tables sont représentées en kcal/kg mol, on a:

$$\log K_p = \frac{\Delta F}{4{,}573T} \tag{18}$$

ou

$$\log K_p = \frac{T\Delta S - \Delta H}{4{,}573T^2} \ . \tag{19}$$

La constante d'équilibre K_p dépend de la température et sera représentée par la formule d'isobare de Van't Hoff:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{Q_p}{RT^2} \ , \tag{20}$$

formule qui est appliquée pour déterminer la constante d'équilibre K_{p_2} la température T_2 en utilisant la valeur connue K_{p_1} calculée à une température T_1 et avec un effet calorifique donné Q_p à la pression constante selon la formule:

$$\ln \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} = \frac{Q_p}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \tag{21}$$

où la valeur de la constante des gaz R = 1,987 cal/mol·degré. En remplaçant R par sa valeur dans (21) et en calculant à l'aide de log décimal, on obtient:

$$\log \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} = \frac{Q_p (T_2 - T_1)}{4{,}573 T_1 \cdot T_2} \ . \tag{22}$$

Vu que les équations (21) et (22) ont été obtenues en intégrant l'équation (20) où la valeur de Q_p déterminée à la température T_1 reste constante, elles sont donc encore valables aux températures correspondant à de légers changements de la valeur de Q_p.

Pour calculer la valeur de K_c on substitue dans les formules analogues à (21) et (22) Q_v déterminé à un volume constant ou calculé à l'aide de la formule:

$$Q_v = Q_p + RT\Delta N \tag{23}$$

où ΔN — augmentation du nombre de mole des gaz à la suite de la réaction.

Pour le cas de la réaction (11), la valeur de ΔN est:

$$\Delta N = p - (m + n), \tag{24}$$

la valeur de K_c varie avec la pression.

En pratique pour déterminer la valeur des constantes d'équilibre on utilise souvent les formules dans lesquelles on a introduit $Q_p = q_p$ à partir de la formule (8). Pour les réactions chimiques aussi bien homogènes qu'hétérogènes, se faisant avec la participation de la phase gazeuse, on obtient des équations du type série à puissances:

$$\log K_p = -\frac{a}{T} + a_1 \log T \pm a_2 T \pm a_3 T^2 \pm K_1. \tag{25}$$

Les valeurs des coefficients a_1, a_2, a_3 et du terme K_1 sont données par les formulaires et les ouvrages de chimie.

Equilibre de phases. L'équilibre d'un système à deux ou à plusieurs phases est régi par la règle des phases. Cette règle permet de déterminer la variance ou le nombre de facteurs (température, pression, concentration) que l'on peut faire varier les uns par rapport aux autres sans modifier pour cela le nombre existant de phases. Cette règle se présente sous la forme :

$$c = k + n - \phi \qquad (26)$$

dans laquelle c—variance du système ; k — nombre de corps du système ; n — nombre de paramètres extérieurs qui influent sur l'état d'équilibre de phases et ϕ — nombre de phases. En règle générale, l'état d'équilibre d'un système est fonction seulement de 2 facteurs : la température et la pression, donc $n = 2$.

Pour déterminer l'état d'équilibre de phases d'un système on établit des courbes qui représentent la variation d'un des facteurs du système, par exemple, la température de fusion (t_f) ou la température d'ébullition ($t_é$), en fonction de la composition du mélange considéré. Ces courbes sont établies par voie expérimentale en appliquant la règle des phases. En particulier, pour déterminer la température de cristallisation d'un corps solide on le chauffe progressivement et d'une manière uniforme, ou bien on refroidit sa masse en fusion. A la température de cristallisation d'un corps en fusion (ou à la température de fusion d'un corps solide), la vitesse de diminution (ou d'élévation) de la température décroît grâce au dégagement (ou consommation) de la chaleur de cristallisation. Sur les courbes de refroidissement (ou de réchauffement) obtenues comme fonction du temps de la température, on constate un certain palier.

Examinons rapidement l'allure de quelques unes des courbes des systèmes S — L et L — G le plus couramment utilisés dans l'industrie. En cas de courbes relatives à un système S — L, on cherche à savoir la température de fusion ainsi que les teneurs de la phase solide et de la phase liquide correspondant à chaque température. Pour un système L — G (ou liquide — vapeur), on détermine la température d'ébullition et la composition respective du liquide et de la vapeur.

Dans tout système à 2 composants l'état d'équilibre dépend de trois facteurs indépendants : la température t, la pression P et la composition C_1 d'un des composants en mélange avec l'autre composant (la concentration C_2 de celui-ci résultant de la valeur pour celui-là ($C_2 = 1 - C_1$). Par conséquent, un tel système peut être représenté dans l'espace par les trois coordonnées : t, P et C. Cependant pour le système liquide — solide, au voisinage de températures de fusion, on étudie l'état d'équilibre à pression constante ; il en est de même pour le système gaz — liquide. Les courbes d'équilibre correspondantes montrent la composition en fonction de la température (fig. 13 et 14).

La courbe de la figure 13 représente l'état de phases pour les corps A et B, tous deux non solubles dans la phase lourde du système, autre-

ment dit dans la phase liquide pour un système L — G, et dans la phase solide pour un système L — S.

Examinons la courbe d'état relative à un système S — L (fig. 13) ou courbe de fusion ou de cristallisation, puisque toute température de fusion est identique à la température de cristallisation. Les points a et b correspondent aux températures de fusion des corps purs A et B constituant de systèmes à composant unique ($\kappa = 1$) biphasés ($\phi = 2$) dont l'équilibre, à pression constante $P = \text{const.}$, est influencé par un seul paramètre extérieur, c'est-à-dire $n = 1$. Ce système est dit invariant: $C = 1 + 1 - 2 = 0$, c'est-à-dire que l'on ne peut faire varier la température sans modifier en même temps le nombre de phases.

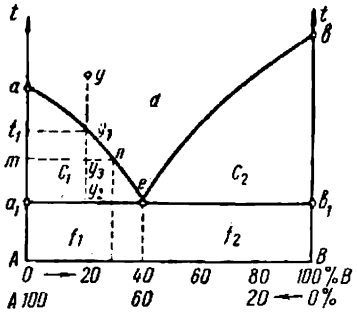


Fig. 13. Courbes d'état de phases de deux corps non solubles l'un dans l'autre en fonction de la composition du mélange et de la température à pression constante ($P = \text{const.}$): A et B — deux corps en présence, t — température

Soit e — le point eutectique pour la température de fusion (ou de cristallisation) d'un mélange eutectique de composition invariable contenant 60 % de cristaux de A et 40 % de cristaux du corps B. Un tel système, constitué de deux corps différents et à trois phases, n'aura pas de facteurs libres: $c = 2 + 1 - 3 = 0$, autrement dit l'on ne pourra pas faire varier ni sa température, ni sa composition sans modifier en même temps le nombre de phases. Dans la zone d le système est constitué par une seule phase formée de deux liquides A et B (B étant dissous dans A), et $c = 2 + 1 - 1 = 2$, donc dans cette zone on pourra faire varier la température et la composition du mélange sans faire apparaître de nouvelles phases. La courbe *aeb* est la limite d'apparition ou de disparition de la phase solide. La courbe *ae* est la courbe du début de cristallisation (ou de la fin de fusion) du corps A ; de même en ce qui concerne la courbe *eb* pour le corps B ; $c = 2 + 1 - 2 = 1$. Par conséquent, pour chaque composition du mélange considéré correspondra une température bien déterminée du début de cristallisation, et cet état d'équilibre ne sera rompu qu'à la condition de modifier simultanément la température et la composition du mélange. La zone c_1 correspond à l'état de cristallisation (du fusion) du corps A dans le mélange constitué par les corps A et B ; de même pour la zone c_2 en ce qui concerne le corps B ; $c = 2 + 1 - 2 = 1$. La courbe $a_1\ b_1$ correspond à l'état entièrement solide du mélange ou à l'état de fusion du mélange eutectique de cristaux de A et de B. La zone f_1 correspond à la présence simultanée de deux phases solides des corps A et B, en outre les cristaux du corps A sont de deux dimensions différentes: les gros — formés dans la zone c_1 et les petits constituant le mélange eutectique en union avec les

petits cristaux du corps B. La zone f_2 correspond également au mélange de cristaux des corps A et B, mais on constate en plus la présence de gros cristaux du corps B.

Ainsi grâce à de telles courbes on peut, à chaque moment, connaître le changement survenant dans l'état de phases de tout mélange de deux corps A et B. Par exemple, au point y le mélange est constitué de 80 % du corps A et de 20 % du corps B. Un changement de la température jusqu'à t_1 déterminera le début de cristallisation de A, alors que la solution va s'enrichir en corps B. En n'importe quel point y_3 de l'ordonnée $y_1 - y_2$ la phase solide sera constituée uniquement par le corps A ; tandis que la composition de la phase liquide correspond au point n avec 30 % de B. Cette phase liquide sera constituée de cristaux de A dont la quantité, d'après la règle du levier sera égale au rapport des longueurs $y_3n : my_3$. En y_2 la cristallisation du corps A sera achevée, ainsi que celle de ce qui reste de la solution eutectique e. De même une augmentation de la température déterminera le phénomène de fusion du mélange mais, cette fois, en passant par les stades inverses du phénomène de cristallisation.

Examinons maintenant la courbe d'état (fig. 13) pour un système L — G, ou courbe d'ébullition de deux liquides non miscibles à une pression déterminée (par exemple $P = 1$ atm). Le passage de la phase légère (G) vers la phase plus lourde (L), ou inversement, se fait de la même façon que pour le système L — S. Les points a et b correspondent aux températures d'ébullition ou de condensation des corps purs A et B — les systèmes étant invariants. Le point e correspond à la température d'ébullition d'un mélange de deux liquides dans lequel la phase gazeuse est de même composition que la phase liquide avec, en outre, une température d'ébullition (ou de condensation) du mélange inférieure à celle des corps pris séparément. Cette propriété particulière a trouvé son application dans l'industrie chimique : distillation de liquides organiques en présence de la vapeur d'eau.

La zone d correspond au mélange homogène des vapeurs pour lequel $c = 2$. La courbe ae correspond au début de la condensation des vapeurs du corps A, tandis que la courbe eb — au début de la condensation des vapeurs du corps B. Une diminution de la température conduit à la condensation des corps A et B dans les zones c_1 et c_2, la composition molaire de la phase gazeuse variant selon les courbes ae et be. En outre, la relation existant entre la composition molaire des phases gazeuses et liquides peut être déterminée en appliquant la règle du levier décrite précédemment pour le point y_3 (fig. 13). Dans les zones c_1 et c_2 le système est dit monovariant. La droite $a_1\ b_1$ correspond à la fin de la condensation des vapeurs ou à la fin du stade d'ébullition du mélange de composition quelconque avec la formation de vapeurs correspondant à la composition molaire de 60 % du corps A et de 40 % du corps B ; à la température d'ébullition, par exemple, au point y_2, le mélange tend à s'enrichir en corps A.

La courbe de la figure 14 représente un système à deux corps A et B solubles l'un dans l'autre d'une façon illimitée et constituant des solutions homogènes liquides ou solides du types S — L, ou bien des phases homogènes du type L — G. De pareilles courbes sont fréquentes dans les systèmes L — G et trouvent leur application dans la distillation de mélanges liquides pour déterminer la température d'ébullition des corps en présence ainsi que la composition de vapeurs qui se forment à partir des liquides susceptibles de se mélanger en n'importe quelle proportion.

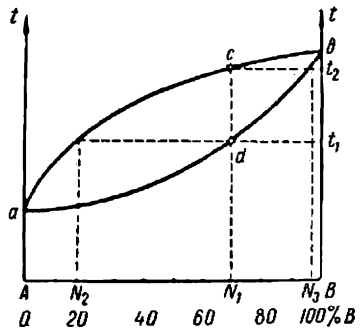


Fig. 14. Courbes d'état de phases pour un mélange de deux corps solubles l'un dans l'autre sous pression constante; A et B — deux corps en présence; t — température

Pour un système L — G (fig. 14) les points a et b correspondent aux températures d'ébullition des corps purs A et B.

La courbe acb correspond au début de la condensation des vapeurs lorsque la température diminue. La courbe adb correspond aux températures du début du stade d'ébullition des phases liquides à composition donnée; la même courbe permet de déterminer la composition des liquides au moment de la condensation des vapeurs. De même que pour la courbe de la figure 13, on peut appliquer pour celle-ci la méthode d'étude de l'équilibre de phases et la règle du levier.

En chauffant un liquide de composition N_1* (75 % du corps B et 25 % du corps A), on peut le faire entrer en état d'ébullition à la température t_1, le mélange de vapeurs correspondant sera égal à N_2 (17 % de B et 83 % de A); pendant que la phase liquide va s'enrichir en corps B et sa température d'ébullition va suivre la courbe db, la compositon de la vapeur va se modifier en conséquence. Toute la phase liquide sera complètement évaporée à la température t_2 et sa composition correspondra au point N_3.

Ainsi pour ce type de courbe établie pour la technique de la distillation on pourra appliquer la loi de Le Chatelier ou encore, pour ce cas particulier, la loi de Konovalov : toute phase gazeuse s'enrichit en corps dont l'addition à la phase liquide tend à augmenter la tension de la vapeur.

Un refroidissement de la phase gazeuse de composition N_1 jusqu'à la température t_2 déterminera sa condensation avec formation de liquide de composition N_3; en même temps la phase gazeuse va s'enrichir en corps A et la température de condensation va baisser suivant la courbe ca.

* La valeur de N est généralement donnée par sa composition molaire en %.

Pour un système S — L, lorsque les corps *A* et *B* donnent une solution solide (cas peu fréquent dans la pratique industrielle), la courbe de la figure 14 trouve également son application. Dans ce cas les points *a* et *b* correspondent à la température de fusion des corps purs *A* et *B*.

La courbe *acb* ou l i q u i d u s, correspond au début du stade de cristallisation (ou à la fin du stade de fusion), alors que la courbe *adb* ou s o l i d u s correspond à l'état de solidification complète ou du début de la fusion. De telles courbes sont utilisées pour déterminer le degré de purification de sels au cours de leur séparation par la méthode de la cristallisation fractionnée.

Souvent, en pratique, l'allure des courbes de la figure 14 est plus compliquée. C'est ainsi que, par exemple, (fig. 62) la courbe supérieure correspondant au mélange de vapeurs, possède un maximum, tandis que la courbe relative à la composition du mélange de liquide est constituée de deux branches se raccordant au point maximum. Le mélange azéotropique correspondant à la température maxima a une composition de vapeurs identique à celle des liquides, alors que sur la courbe pression — composition du mélange ce point correspond à la tempé-

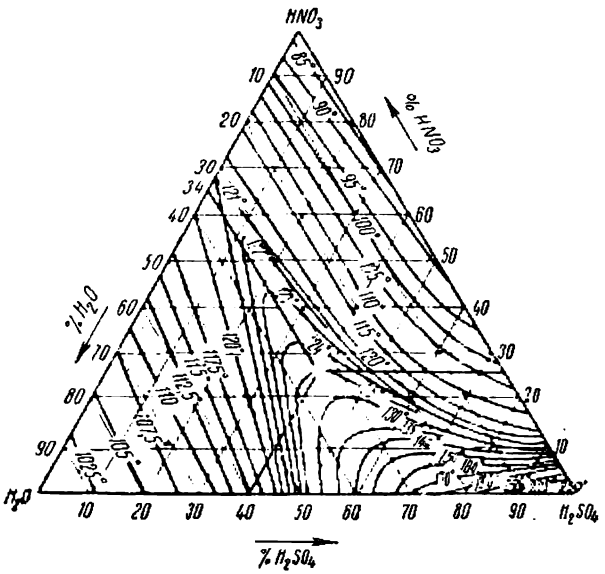


Fig. 15. Diagramme d'état de phases (composition-point d'ébullition) pour un système ternaire H_2O — HNO_3 — H_2SO_4

rature minima ; un tel fait s'explique en appliquant la deuxième loi de Konovalov : la distillation d'un liquide se fait sans modification de sa composition. Alors que pour toutes les autres températures d'ébul-

lition la composition des phases gazeuses et liquides est déterminée suivant la méthode étudiée précédemment pour le cas des courbes de la figure 14. Pour tous les autres systèmes le point azéotropique est confondu avec la température d'ébullition minima.

Dans les systèmes comportant trois corps différents, pour étudier comment varie un des facteurs (par exemple, la température de fusion ou d'ébullition, la composition d'une des phases, etc.) en fonction de la composition du mélange on applique le triangle de Gibbs.

Ce triangle se présente sous forme d'un triangle équilatéral (fig. 15) dont les trois sommets correspondent aux trois corps purs constituant le mélange considéré. La surface du triangle est divisée par un quadrillage qui permet, à tout moment, de connaître sur le graphique la composition du mélange par rapport à ses trois corps. Avec les données obtenues soit par la méthode expérimentale, soit par le calcul, on établit des courbes correspondant aux isothermes de fusion ou d'ébullition, ou à une composition constante de la phase considérée.

A titre d'exemple on a représenté (fig. 15) les courbes d'ébullition pour un système ternaire H_2SO_4 — HNO_3 — H_2O, mélange souvent utilisé dans beaucoup d'industries. Afin de déterminer la composition du mélange au point D, on mène à partir de D des parallèles aux 3 côtés du triangle et on trouve ainsi que le mélange contient 26 % de HNO_3, 40 % de H_2SO_4 et 34 % de H_2O, et que son point d'ébullition correspond à la température de 125°C.

En cas d'un système comportant 4 corps différents, on peut dresser un diagramme sous la forme d'un carré représentant la projection du système spatial avec au moins un facteur constant, par exemple, la température.

4. Vitesse des procédés technologiques

La vitesse de tout procédé technologique est la résultante de plusieurs vitesses différentes: la vitesse des réactions chimiques directes et inverses, et celle des réactions secondaires, la vitesse de diffusion * des matières vers la zone de réaction, la vitesse avec laquelle se fait le départ des produits obtenus.

Les lois d'équilibre que nous avons passées rapidement en revue ne permettent de déterminer le rendement en produits obtenus que d'une façon tout à fait théorique. En effet, le rendement théorique calculé n'est jamais, pour ainsi dire, atteint en pratique, étant donné que dans l'industrie les procédés de fabrication sont le plus souvent limités par le temps, ainsi, du reste, que par suite de la diminution progressive de la vitesse totale de la réaction, $u = \vec{u}_1 - \overleftarrow{u}_2$ au fur et à mesure que la réaction tend vers son état d'équilibre. D'après la loi d'action de masse, la quantité de produit obtenu varie avec le

* Il s'agit de la diffusion moléculaire en tant que tourbillonnaire.

temps suivant la courbe logarithmique ascendante (fig. 16). La vitesse de réaction u exprimée en quantité de produit obtenu par unité de temps (courbe descendante) est représentée au début de la réaction par l'ordonnée u_1 qui, au bout d'un certain temps décroît jusqu'à la valeur u_n et tend vers 0 avec l'état d'équilibre. Il est évident que dans les conditions de l'industrie on ne peut se permettre de mener ces réactions avec des vitesses aussi faibles, c'est pourquoi en pratique l'état d'équilibre n'est jamais atteint. Les courbes de la figure 16 représentent la cinétique des transformations en fonction du temps aussi bien des réactions chimiques que des échanges de masse qui se produisent entre phases différentes, telles que les phénomènes d'absorption, de désorption, etc...

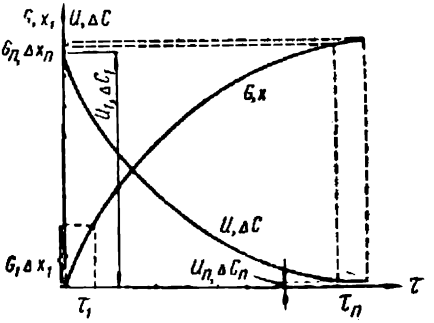


Fig. 16. Cinétique d'un processus de fabrication d'après la loi d'action de masses (P et t = const.). En ordonnée: G — quantité totale du produit obtenu; x — rendement du produit; u — vitesse de la réaction; ΔC — force motrice de la réaction; en abcisse: τ — le temps

Le rendement des appareils, leurs dimensions et leur nombre dépendent essentiellement de la vitesse à laquelle a lieu la réaction chimique envisagée dans les conditions industrielles.

En pratique, la vitesse suivant laquelle s'effectue un procédé chimique est déterminée d'après le rendement réel x obtenu dans un temps donné τ, ou bien d'après un coefficient constant k de la vitesse à laquelle a lieu cette réaction.

Rendement. On appelle rendement en un produit le rapport entre la quantité de produit réellement obtenu G_R et la quantité maxima de produit G_M que l'on aurait pu obtenir à partir de matières premières en présence

$$x = \frac{G_R}{G_M} . \qquad (27)$$

En chimie, le rendement maxima est défini suivant l'équation de la réaction considérée; tandis que dans les phénomènes d'échange entre différentes phases (absorption, désorption, évaporation), le rendement est la quantité maxima que contient la phase donnante (par exemple, un gaz lors de l'absorption). Pour les réactions chimiques courantes le rendement est défini aussi comme étant le degré de conversion, alors que dans les réactions catalytiques hétérogènes, il est désigné sous le nom de degré de contact. Pour les réactions de transfert de masse, le rendement est appelé encore degré de passage entre les phases, par exemple, degré d'absorption, degré de désorption, etc...

Si, dans la formule (27) on remplace le numérateur par la quantité de produit obtenu à l'état d'équilibre, le rendement est alors désigné

rendement d'équilibre $x_{éq}$ ou rendement théorique x_T. Pour les phénomènes irréversibles accompagnés de conversion chimique totale ou de transfert total du produit d'une phase en une autre, $x_{éq} = 1$. Tandis que pour les phénomènes réversibles, le rendement d'équilibre qui coïncide dans ce cas avec le degré de conversion d'équilibre, est toujours inférieur à 1 ($x_{éq} < 1$) puisque l'état d'équilibre intervient avant le moment où toutes les matières premières sont totalement transformées en produit final. Généralement, le rendement d'équilibre $x_{éq}$ est calculé d'après les tables des constantes d'équilibre $K_{éq}$ publiées dans les ouvrages spéciaux, en appliquant les formules du type (16) et (17), résolues précédemment pour les valeurs de $x_{éq}$.

Pour connaître le degré d'approche de l'équilibre d'une réaction chimique, on utilise la notion du rendement réel x_r, valeur obtenue à partir du rendement théorique et qui joue un rôle considérable dans l'évaluation de la vitesse d'un procédé dans ce rendement réel x_r est égal au rapport entre la quantité réelle du produit obtenu G_r et la quantité G_r que l'on aurait pu obtenir si l'état d'équilibre était atteint. Ce rendement réel est toujours inférieur à l'unité, à laquelle il tend sans toutefois pouvoir l'atteindre. Ce rendement est souvent exprimé en pourcentage:

$$x_r = \frac{G_r}{G_{éq.}} \cdot 100\,\%. \tag{28}$$

Cette appellation de rendement résulte d'une analogie avec la notion énergétique de rendement. Dans les appareils à plateaux multiples ce coefficient est déterminé pour chacun des plateaux (par exemple, plateau de rectificateur).

Les formules (27) et (28) ne donnent qu'une idée générale de la valeur du rendement; tandis que pour obtenir la valeur exacte ou réelle du rendement, on utilise différentes méthodes suivant les procédés de fabrication employés ou le type de la réaction. A titre d'exemple examinons la valeur du rendement pour la réaction du type:

$$mA + nB \longrightarrow pD. \tag{29}$$

1) Cas où les corps A et B sont pris en quantités stœchiométriques selon la réaction (29), la réaction est irréversible, $G_{D_t} = G_A + G_B$, et le rendement théorique ou d'équilibre sera:

$$x_t = \frac{G_{D_t}}{G_A + G_B} = 1, \tag{30}$$

tandis que le rendement réel sera égal au degré de conversion:

$$x_r = \frac{G_{D_r}}{G_A + G_B}. \tag{31}$$

Cependant, pour le calcul de x_r il n'est pas nécessaire de déterminer les valeurs initiales des corps G_A et G_B ainsi que du produit obtenu G_{D_r}. Il suffit d'appliquer le fait que dans tout système homogène la

quantité de matière G est égale au produit de sa concentration C par le volume total V du système réactionnel multicomposant : $G = C \cdot V$, dans ce cas on se contente de mesurer les concentrations des corps A, B et D une fois la réaction achevée (au moment de la sortie des corps de l'appareil) et de calculer la valeur x_r comme étant le rapport des concentrations en poids :

$$x_r = \frac{C_D}{C_A + C_B + C_D}. \qquad (32)$$

Il est évident que la valeur de x_r trouvée par la formule (31) sera identique à celle obtenue par la formule (32).

2) Dans le cas où la réaction est encore irréversible (29), mais le corps A étant en excès et, toutes conditions égales par ailleurs, le rendement par rapport au corps B augmentera tandis que celui par rapport au corps A diminuera. Cette réaction est communément utilisée en pratique pour enrichir un mélange en un corps coûteux B (en diminuant son coefficient de dépense), tout en augmentant la quantité utilisée en corps A dont le prix de revient est de beaucoup inférieur. Cependant, il y a lieu de noter qu'en augmentant la dépense en corps A, l'accroissement du rendement par rapport au produit $B - x_B$ finit par ne plus être sensible à cet accroissement de A, et sa courbe de croissance devient sensiblement parallèle à cet accroissement (fig. 17). Par conséquent, un grand excès d'un des corps du système n'a plus guère d'influence sur le rendement du produit de la réaction. Ceci est vrai aussi bien pour les réactions des systèmes homogènes que des systèmes hétérogènes dont la surface de contact entre les corps réagissant demeure constante.

Fig. 17. Influence d'excès d'un corps A sur le rendement du produit obtenu D par rapport au produit B dans une réaction de synthèse de la forme $A + B \rightarrow D$ (τ, P et t = const.)

Pour les corps A et B le rendement est déterminé par les formules :

$$x_A = \frac{G_{D_r}}{G_A + G'_B} \text{ et } x_B = \frac{G_{D_r}}{G'_A + G_B} \qquad (33)$$

où la valeur de G'_B est calculée d'après la stœchiométrie de la réaction (29) pour la valeur de A correspondant à la quantité réelle introduite dans le système (ou dans l'appareil) ; de même G'_A est calculé d'après la valeur réelle de G_B.

Dans la synthèse de corps gazeux du type $A + B = D$, le degré de conversion du corps A ou B en corps D, est donné par la formule :

$$x_A = \frac{p_D}{p_A + p_D} \text{ et } x_B = \frac{p_D}{p_B + p_D} \qquad (34)$$

où p — pression partielle ou concentration volumétrique du gaz.

3) Pour le cas d'une réaction réversible (29) dont les quantités

A et B sont entre elles dans un rapport stœchiométrique, la quantité $G_{D_{éq}} < G_A + G_B$, le rendement théorique ou d'équilibre devient:

$$x_{éq.} = \frac{G_{D_{éq.}}}{G_A + G_B} < 1 \tag{35}$$

tandis que le rendement réel est supérieur au degré de conversion:

$$x_r = \frac{G_{D_r}}{G_{D_{éq.}}} = \frac{G_{D_r}}{(G_A + G_B)^{x_{éq.}}} . \tag{36}$$

D'après ce qui précède, il est facile d'établir une formule pour déterminer le rendement d'une réaction quelconque.

Etant donné que le rendement peut être facilement déterminé à partir des concentrations ou de la quantité des corps réagissants on s'en sert pour choisir les conditions de fabrication permettant de réaliser, dans des appareils différents, des rendements identiques (ou bien, au niveau des ateliers ou d'usines). Toutefois, la connaissance de la seule valeur du rendement est insuffisante pour le calcul de la vitesse de la réaction considérée, ou pour comparer la vitesse de la réaction dans différents appareils dans lesquels les concentrations C_A, C_B, C_D des produits en réaction et le temps τ de la réaction sont également différents. D'après les courbes de la figure 16, les quantités des produits obtenus G_1 et G_n ainsi que l'augmentation des rendements correspondants Δx_1 et Δx_n dans un même temps donné, dénotent des variations entre le début et la fin de la réaction.

De ce point de vue, pour pouvoir faire la comparaison de l'efficacité de travail entre différents appareils, il est plus commode d'utiliser la constante k de la vitesse de réaction connue pour les systèmes hétérogènes sous le nom de coefficient de transfert de masse. La valeur de ce coefficient est définie comme étant la quantité de matière (en kg) passant d'une phase en une autre en traversant une surface de contact de 1 m² entre les phases pendant une heure, une différence des concentrations réelle et d'équilibre étant égale à 1 atm (ou 1 kg/m³ des phases gazeuses ou liquides). Autrement dit la valeur de k est exprimée en kg/m² h·atm ou kg/m²·h kg/m³ = = m/h. Dans le cas où, en règle générale, le rendement dépend de plusieurs facteurs ou paramètres, et même en cas de similitude hydrodynamique *, on l'exprime sous forme d'une fonction complexe :

$$x = f(t, P, \tau, C_A, C_B, C_D \ldots) \tag{37}$$

* L'étude de la similitude des procédés et des appareils est donnée dans le cours spécial « Procédés et appareils utilisés dans la technologie chimique ». On désigne sous le nom de procédés similaires des procédés dans lesquels les rapports entre les facteurs identiques restent constants. C'est ainsi que les procédés hydrodynamiques peuvent être similaires uniquement à condition, d'une part, d'utiliser des appareils de construction identique et, d'autre part, que le rapport entre les vitesses des courants de masses réagissantes ainsi qu'entre leurs propriétés physiques soit constant.

la constante de la vitesse de réaction, ainsi que nous le montrerons ultérieurement, ne dépendra plus ni du temps τ ni de la concentration C, mais uniquement de la température t et sera déterminée par la formule d'Arrhénius (voir plus loin).

Formules de la vitesse d'un processus technologique. La vitesse d'une réaction est donnée par les formules essentielles suivantes :

1) pour les réactions homogènes, la vitesse est donnée par la loi d'action de masses :

$$u = \frac{dG}{d\tau} = k \cdot \Delta c ; \tag{38}$$

2) pour les réactions hétérogènes, c'est-à-dire lorsqu'un produit passe à travers l'interphase, la formule de la transfert de masse est analogue à celle de Newton, relative à la transmission de la chaleur :

$$u = \frac{dG}{d\tau} = k \cdot F \cdot \Delta c. \tag{39}$$

Pour les réactions hétérogènes ayant lieu dans le domaine cinétique on applique la formule (38).

Dans les formules (38) et (39) la valeur $\frac{dG}{d\tau} = u$ représente la vitesse globale de la réaction exprimée par la valeur différentielle de l'augmentation du produit obtenu dG dans le temps $d\tau$. La vitesse de la réaction caractérise le rendement de l'appareil donné et sa valeur est exprimée dans les mêmes unités que ce dernier, par exemple, en kg/heure. Lorsque la réaction se passe dans un milieu homogène la vitesse peut s'exprimer non seulement par la quantité de produit accrue avec le temps, mais aussi par sa concentration $\frac{dC}{d\tau}$ dans un temps donné. Dans ce cas, la loi selon laquelle varie la vitesse, indiquée dans la figure 16, reste vraie, tandis que la valeur absolue de la vitesse varie, ainsi que la valeur de k.

Bien souvent, dans la pratique courante, il est plus aisé de calculer la vitesse d'une réaction par le changement quantitatif de la matière au départ ou de sa concentration dans un système homogène, alors :

$$u = \frac{dG_{\text{dép.}}}{d\tau} = k \cdot F \cdot \Delta C \tag{40}$$

ou

$$u = \frac{dG_{\text{dép.}}}{d\tau} = k \cdot \Delta C \tag{41}$$

k — constante de la vitesse de réaction dans un milieu homogène ou le coefficient de transfert de masse dans un milieu hétérogène. La valeur de k est exprimée par une expression complexe qui dépend non seulement des propriétés chimiques des corps en réaction, mais également de leurs propriétés physiques, ainsi que de la forme géométrique

de l'appareil, de la vitesse de déplacement ou de brassage des corps à l'intérieur de l'appareil dans un milieu homogène. Pour des systèmes à similitude hydrodynamique la valeur de k est, somme toute, une valeur équivalente des constantes des vitesses de la réaction directe k_1, inverse k_2, secondaires k'_s, k''_s ainsi que des coefficients de transfert (ou de diffusion) des corps en présence D_1, D_2 vers la zone de réaction et la zone de produits de la réaction D'_1, D''_2

$$k = f(k_1,\ k_2,\ k'_s,\ k''_s,\ \ldots\ D_1,\ D_2\ \ldots\ D'_1,\ D'_2\ \ldots). \tag{42}$$

Les technologues établissent ordinairement les facteurs qui ont le plus d'effet sur la valeur du coefficient k et ceux que l'on peut négliger dans le calcul de ce coefficient. Ainsi l'influence déterminante est exercée par les facteurs ayant une valeur numérique minima et freinant, de ce fait, la vitesse de réaction. Dans les systèmes homogènes, lorsque le brassage des corps se fait convenablement, le phénomène de la diffusion s'effectue rapidement et peut être négligé. La valeur de k se réduit alors à

$$k = f(k_1,\ k_2,\ k'_s,\ x''_s\ \ldots). \tag{43}$$

Par contre, dans les systèmes hétérogènes, c'est précisément le phénomène de la diffusion qui freine la vitesse de réaction déterminant le coefficient de transfert de masse:

$$k = f(D_1,\ D_2,\ \ldots\ D'_1,\ D'_2\ \ldots). \tag{44}$$

Enfin, dans certains cas où le coefficient de transfert de masse est déterminé assez complètement, pour satisfaire un calcul technologique approximatif, par le seul coefficient de diffusion D_1, et la valeur de k se réduit à

$$k = \frac{D_1}{\delta}$$

où δ — épaisseur de la couche de diffusion.

Dans le cas de systèmes irréversibles, évoluant dans le domaine cinétique, la valeur de k peut être: $k = k_1$.

Il existe beaucoup de formules permettant d'obtenir la valeur de k; la plupart d'entre elles sont reproduites dans les ouvrages techniques, mais le plus souvent on applique les valeurs issues par la voie expérimentale.

Δc — valeur de la force motrice de réaction. Pour les systèmes homogènes la valeur de Δc est calculée en appliquant la loi d'action de masses, comme étant le produit des concentrations des corps en réaction au moment donné [les formules (12) et (13)] tout en tenant compte de leur activité ou de leur volatilité.

La valeur de la vitesse de réaction dépend aussi de sa force motrice qui, elle, est exprimée par les concentrations initiales et le degré de conversion des corps en présence. Ce calcul est souvent simplifié en appliquant les formules du type (41). La transformation de cette

formule, avec remplacement de ΔC par les concentrations initiales en fonction de l'ordre de la réaction, est donnée dans le chapitre relatif aux « Procédés homogènes ».

En cas d'un transfert de masses sous l'action de la force motrice:

$$\Delta C = C_r - C_{éq.} \tag{45}$$

où C_r — concentration réelle d'un corps dans la phase cédante à un moment donné; $C_{éq.}$ — concentration du même corps dans la même phase au moment où l'équilibre est atteint. Par exemple, dans le phénomène d'absorption, C_r est représenté par la concentration réelle du corps absorbable dans le gaz en kg/m³ ou en atm, tandis que $C_{éq.}$ est exprimé dans les mêmes unités par la tension du corps absorbable par rapport à la solution. Au cours de la réaction les valeurs de C_r et de $C_{éq.}$ varient sans cesse suivant la loi logarithmique, de sorte que la formule (45) n'est valable que pour déterminer d'une façon approximative la nature de la force motrice. Pour connaître la valeur exacte de la force motrice on utilisera les formules logarithmiques (52) et (53). Dans ces formules la force motrice est exprimée par les concentrations initiale et finale de la réaction, valeurs constantes dès que l'appareil fonctionne d'une façon continue et pouvant être facilement calculées au moment de l'introduction des corps dans l'appareil et de la sortie du produit obtenu.

F — représente la surface de contact entre les phases en réaction et dépend des conditions hydrodynamiques dans lesquelles se poursuit la réaction considérée.

Dans l'industrie, les procédés de fabrication utilisent le plus souvent la technique du brassage intense des corps en présence de façon à augmenter leur surface de contact. Dans ce cas la surface de contact entre différentes phases des systèmes gaz — solide et liquide — solide est égale à la surface globale de toutes les particules solides baignées soit dans le liquide, soit dans le gaz. Alors que dans les systèmes gaz — liquide et liquide — liquide (non miscibles), l'opération du brassage entraîne une turbulence et une pénétration réciproque des phases l'une dans l'autre sous forme de tourbillons, de bulles, de gouttes et de péllicules telles qu'il devient pratiquement impossible de déterminer la surface de contact. Dans ce cas dans la formule (39) la valeur réelle de F est remplacée par une valeur conventionnelle ayant la même expression numérique que la section de l'appareil ou la surface de ses plateaux, ou, encore, la surface du remplissage correspondant ainsi que le volume de l'appareil. L'influence du brassage des masses sur la valeur de F est représentée par k, qui de toute façon dépend du brassage, lequel, dans ce cas spécial, remplace la diffusion moléculaire par le phénomène de la convection. Souvent, en pratique, dans les systèmes à turbulence on détermine les valeurs de k et de F comme ayant toutes deux une même valeur kF. Par conséquent, de ce qui précède, il résulte que les valeurs de k et de F ne dépendent pas de la concentration des corps en réaction, et, les autres

facteurs, demeurant invariables, peuvent être considérés comme des grandeurs constantes tout au long de la réaction. Quant à la force motrice, d'après la loi d'action de masses, elle tend, pendant la réaction, à diminuer progressivement suivant une courbe amortie (fig. 16). C'est justement par suite de cette diminution de la force motrice que la vitesse de réaction diminue proportionnellement.

Par conséquent, les formules (38) et (39) apparaissent comme des formules de base de tout procédé chimique. C'est la raison pour laquelle elles sont constamment utilisées pour déterminer, par voie expérimentale, les valeurs du coefficient k lorsqu'on vérifie le travail d'un procédé en cours, ou pour étudier un procédé nouveau. Par exemple, de la formule (39) on déduit la valeur de k:

$$k = \frac{G}{\tau \cdot F \cdot \Delta C}. \tag{46}$$

Si G est exprimé en kg, τ en h, F en m^2 et ΔC en kg/m^3, la valeur de k sera exprimée en kg/m^2·h·kg/m^3 ou en m/h. Si la valeur de F est remplacée par le volume de l'appareil en m^3, la valeur de k sera exprimée en 1/h.

Lors d'un calcul d'un appareil ou d'une usine, dans les formules (38) et (39), la valeur inconnue à déterminer est la durée de la réaction, les valeurs k, F et ΔC étant connues et déterminées soit par voie expérimentale, soit par le calcul. Tandis que la quantité de produit à obtenir G est fixée d'avance par les données du projet. Connaissant le temps τ pendant lequel soit se poursuivre la réaction, on calcule le volume v de l'appareil considéré:

$$v = \tau V. \tag{47}$$

Une fois le volume connu, les calculs ultérieurs seront des calculs purement techniques pour construire l'appareillage nécessaire. V — volume total des corps en réaction qui traversent l'appareil par unité de temps, par exemple, en m^3/h.

Moyens pour accroître la vitesse de réaction.— Une des principales préoccupations du technicien est de mettre en œuvre tous les moyens qui sont à sa disposition pour accroître la vitesse de réaction d'un procédé de fabrication ou, ce qui revient au même, augmenter l'efficacité de travail de l'appareil. On y parvient en utilisant les équations (38) et (39), d'après lesquelles, pour accroître la vitesse de réaction, il suffit d'agir sur les grandeurs ΔC, k et F. Nous sommes donc en présence de plusieurs voies d'augmentation de la vitesse de réaction, parmi lesquelles nous devons choisir celles qui nécessitent le moins de frais pour atteindre le résultat recherché, c'est-à-dire assurer une production intensive.

L'augmentation de la force motrice d'un procédé technologique peut être obtenue de plusieurs façons:

a) en augmentant la concentration des corps réagissants dans les matières premières utilisées; b) en éliminant le produit obtenu au fur

et à mesure de sa formation ; c) en déplaçant l'état d'équilibre du système en agissant sur la température et la pression.

Examinons-les successivement :

a) — Les voies conduisant à l'augmentation de la concentration des substances utiles dans les matières de départ sont déterminées par l'état physique du matériau.

L'opération qui consiste à augmenter la concentration de la substance utile dans une matière solide est dite enrichissement, tandis que pour les mélanges gazeux et liquides — concentration. Les procédés d'enrichissement et de concentration des matières premières sont examinés dans le chapitre II du présent ouvrage et lors de l'étude des industries particulières.

Les procédés signalés ci-dessus ne sont pas utilisés uniquement comme moyens pour accroître la concentration des matières premières, mais aussi pour améliorer la qualité des produits obtenus, par élimination des impuretés.

b) — Le fait d'éliminer le produit obtenu au fur et à mesure de sa formation détermine une augmentation de la vitesse globale de réaction $u = \vec{u_1} - \overleftarrow{u_2}$ grâce à la diminution de la valeur $\overleftarrow{u_2}$ ou une augmentation de la force motrice de réaction $\Delta C = C_r - C_{éq.}$ dans les systèmes hétérogènes grâce à la diminution (ou suppression absolue) de la grandeur $C_{éq.}$ Ce procédé est souvent utilisé dans les systèmes homogènes.

Dans un mélange gazeux l'élimination d'un produit au fur et à mesure qu'il se forme peut être réalisée soit par condensation, soit par absorption sélective ou par adsorption. Pour cela, le mélange gazeux est d'abord entraîné hors de l'appareil, le produit obtenu est enlevé et le mélange retourne dans l'appareil. On se trouve ainsi en présence de procédés cycliques ou continus, utilisés pour la synthèse de l'ammoniac, des alcools, etc...

Dans un mélange liquide le produit formé peut être éliminé par différents procédés selon ses propriétés physiques : par cristallisation, par désorption (ou évaporation) sous forme de vapeur, par adsorption sur un corps solide, d'où il sera ensuite extrait par chauffage. La méthode de la cristallisation avec retour de la solution-mère dans le circuit est couramment utilisée dans la production de sels (chlorure de potassium) en métallurgie des métaux non ferreux. La désorption de vapeurs d'un corps dissous est appliquée pour augmenter la capacité ΔC du solvant dans la technique de la purification des gaz, ainsi qu'en chimie organique : désorption du benzène de l'huile solaire lors du traitement du gaz de coke.

c) — Le déplacement de l'état d'équilibre d'un système en modifiant la température et la pression constitue également un moyen répandu pour accroître la force motrice ΔC d'un procédé et, par suite, sa vitesse $\frac{dG}{d\tau}$.

L'utilisation de la pression dans les procédés à phase gazeuse équivaut à augmenter la concentration du composant gazeux (C_r dans l'expression (45)), puisque ceci amène une augmentation du nombre de chocs entre les molécules. La pression n'est utilisée que dans les cas où il est impossible ou non économique d'augmenter la concentration des gaz, par exemple, dans la synthèse de l'ammoniac, de l'acide nitrique, du méthanol, etc...

Le facteur température, comme un des moyens pour augmenter la force motrice de réaction, est surtout utilisé dans les procédés à sorption et à désorption *. Une variation simultanée de la pression et de la température permet d'accroître la force motrice de réaction $\Delta C = C_r - C_{éq.}$ tant en élevant la valeur de C_r qu'en diminuant celle de $C_{éq.}$

Dans le cas de phases gazeuses où il y a un phénomène de sorption, on tâche d'accroître la pression (en augmentant la valeur de C_r) et de diminuer la température, autrement dit, on diminue la tension $C_{éq.}$ du composant gazeux par rapport à la solution. Par contre, dans le cas d'un phénomène de désorption d'un gaz (ou d'une vapeur) d'un absorbant liquide ou solide, on cherche à augmenter la température (ce qui augmente C_r) et à diminuer la pression (ce qui diminue $C_{éq.}$) parfois même jusqu'au vide très poussé. L'intérêt de l'emploi d'une pression élevée ou d'un vide poussé dépend, évidemment, de leur effet sur la réaction considérée compte tenu le prix de revient de la pression ou du vide. On déterminera de cette façon la pression rationnelle nécessaire pour mener le procédé de fabrication le plus économiquement possible.

L'accroissement de la constante de la vitesse de réaction (ou coefficient de transfert de masse) peut être atteint : a) en augmentant la température à laquelle se fait la réaction ; b) par l'emploi de catalyseurs ; c) en augmentant l'intensité du brassage (turbulence du système).

Examinons successivement chacun de ces moyens.

a) Une augmentation de la température à laquelle se fait une réaction a pour conséquence d'accroître, dans une large mesure, la constante de la vitesse de réaction [formule (42)] et, d'une façon moindre, le coefficient de diffusion. Ainsi la vitesse globale d'une réaction augmente toujours, lorsque la température de la réaction augmente, jusqu'à une certaine limite, où les vitesses des réactions inverses et secondaires deviennent très grandes [ou, plus exactement, les valeurs des constantes de vitesse k_2, k_s', k_s'' de la formule (42)].

Dans la plupart des procédés se faisant dans le domaine cinétique l'influence de la température des corps en réaction sur la constante de

---

* Une élévation de la température amène un accroissement de la vitesse d'une réaction par suite d'une augmentation de la constante de vitesse k (voir plus loin).

la vitesse est donnée par la formule d'Arrhénius :

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \tag{48}$$

qui, après le calcul logarithmique devient :

$$2{,}3 \log \frac{k_2}{k_1} = \frac{E}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \tag{48a}$$

où k, k_0, k_1, k_2 — constantes de vitesse de la réaction aux températures absolues correspondantes T, T_0, T_1, T_2 ; e — base des logarithmes naturels ; E — énergie d'activation des corps en réaction, autrement dit l'énergie minima que doivent posséder les molécules pour que la réaction ait lieu (E s'exprime en J/mol ; R ou constante de gaz = = 8,3 J/mol — °C.)

En appliquant l'équation (48a) on peut, connaissant les valeurs de E et de k_1 pour une température donnée T_1, trouver la valeur de k_2 pour n'importe quelle autre température T_2, et, ensuite, déterminer la valeur du coefficient thermique de la vitesse de réaction. Pour la plupart des réactions on peut appliquer la règle de Van't Hoff, selon laquelle, la vitesse d'une réaction augmente de 2 à 4 fois lorsque la température augmente de 10 °C. Plus l'énergie d'activation est grande, plus le coefficient thermique est élevé. Les réactions à diffusion ont, généralement, une faible énergie d'activation et, par suite, leur vitesse augmente seulement de 1,1 à 1,3 fois pour chaque augmentation de la température de 10 °C.

Pour une certaine valeur du coefficient thermique l'équation (48a) est utilisée pour déterminer l'énergie d'activation. Toutefois, il ne faut pas oublier que le coefficient thermique n'est pas une valeur constante mais a tendance à diminuer au fur et à mesure que la température croît.

Bien souvent, l'équation d'Arrhénius est employée sous la forme :

$$\log k = B - \frac{A}{T} \tag{48b}$$

dans laquelle les coefficients A et B ne sont constants que pour une réaction déterminée et un coefficient thermique à peu près constant. La détermination de la valeur du coefficient $B = \log k_0$ se fait par voie expérimentale, tandis que celle de $A = E/2{,}3\ R$, par voie expérimentale ou par le calcul.

D'après les équations (48) et (48b), on constate que la vitesse de la réaction directe va en croissant avec la température. Cependant dans la pratique, il existe beaucoup de causes qui freinent cette vitesse de réaction lorsqu'on augmente la température de celle-ci. Ces principales causes sont les suivantes :

1) Pour les réactions exothermiques réversibles, au fur et à mesure que la température croît le rendement d'équilibre diminue, et pour une certaine élévation de température, la cinétique de la réaction devient contraire à sa thermodynamique ; malgré un accroisse-

ment de la vitesse de réaction directe, le rendement final est limité par l'état d'équilibre. Cette loi est représentée par la courbe de la figure 18. Aux basses températures le rendement réel x est limité par la vitesse de la réaction directe $\vec{u}_1$ (k_1), de sorte qu'il augmente avec la température; alors qu'aux hautes températures, la vitesse de la réaction inverse $\overleftarrow{u}_2$ (k_2) croît plus vite que $\vec{u}_1$, et le rendement x limité par l'état d'équilibre, décroît avec la température. Pour des conditions données, il existe toujours une température optima $t_{opt.}$, qui permet d'obtenir une vitesse de réaction maxima : $u = \vec{u}_1 - \overleftarrow{u}_2$ et un rendement maximum x correspondant du produit.

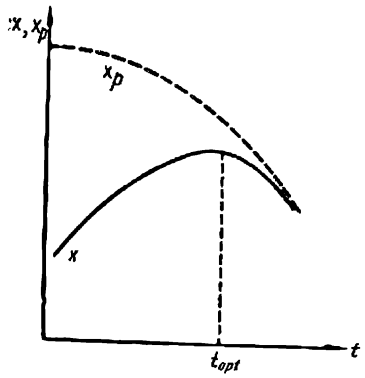


Fig. 18. Rendement en produits de réaction en fonction de la température pour les systèmes exothermiques réversibles (τ, P, C_1, C_2 = const.)

2) Parfois une forte élévation de température de la réaction peut lui être nuisible, car elle favorise le déclenchement des réactions secondaires et une perte des corps en présence soit sous forme de vapeurs, en cas de liquides, soit sous forme d'agglomérats frittés, en cas de solides granulaires.

3) Souvent un accroissement de température de la réaction est limité par le fait que les matériaux dont sont constitués les appareils ont une faible résistance thermique.

4) Enfin, dans beaucoup de réactions, surtout endothermiques, un accroissement de la température nécessite des dépenses souvent considérables d'énergie thermique ou électrique. C'est pourquoi, en pratique courante, on établit toujours une température de réaction la plus économique possible qui, en général, est inférieure à la température optima.

L'influence de hautes températures sur les systèmes en réaction sera examinée plus en détail dans le chapitre VII.

b) L'accroissement de la constante de vitesse de réaction par l'emploi de catalyseurs est de plus en plus utilisé dans l'industrie chimique.

Les catalyseurs sont des substances qui uniquement par leur présence activent une réaction; celle-ci se fait alors en plusieurs étapes successifs nécessitant de ce fait des dépenses d'énergies partielles e_1, e_2,... toujours inférieures à une énergie unique E.

L'effet d'un catalyseur sur une réaction peut être représenté par le schéma suivant:

En l'absence de catalyseur la réaction $A + B \rightarrow AB$ est extrêmement lente et nécessite une grande dépense d'énergie d'activation E. Par contre, en présence de catalyseur elle se subdivise en deux

stades :

$$A + [\text{cat.}] \longrightarrow [A \cdot \text{cat.}]$$
$$B + [A \cdot \text{cat.}] \longrightarrow AB + [\text{cat.}]$$

et les énergies d'activation e_1 et e_2 sont plus faibles que l'énergie unique E.

Par conséquent, l'énergie d'activation globale en présence de catalyseur $E_{\text{cat.}}$ sera :

$$E_{\text{cat.}} = \frac{1}{\frac{1}{e_1} + \frac{1}{e_2}} < E. \tag{49}$$

Dans le cas où le catalyseur se trouve dans la même phase que les corps réagissants la présence du produit intermédiaire $[A - \text{cat.}]$ formé au cours de la réaction de catalyse peut être révélée par une analyse habituelle. Par contre, si le catalyseur est un corps solide et le produit intermédiaire $(A - \text{cat.}]$ est concentré soit à sa surface, soit absorbé par la phase liquide ou gazeuse, il cesse d'être un corps tridimensionnel et ne peut plus être révélé par l'analyse. Cependant même dans ce cas particulier, entre le catalyseur et les corps réagissants, il existera toujours un échange d'électrons, autrement dit, un lien chimique.

La valeur de l'énergie d'activation des réactions catalytiques $E_{\text{cat.}}$ peut être calculée d'après l'équation d'Arrhénius (48a). Toutefois, pour les catalyseurs solides la valeur obtenue n'est qu'une valeur apparente de l'énergie d'activation dépassant l'énergie d'activation réelle d'une grandeur égale à la chaleur adsorption du corps A par le catalyseur.

L'emploi de catalyseurs est souvent limité par leur instabilité (perte de leur activité) aux hautes ou aux basses températures, ou encore sous l'influence de l'action des impuretés toujours présentes dans les matières premières.

L'action des catalyseurs est nulle pour les réactions se passant par diffusion, c'est pourquoi on ne les utilise que pour les réactions purement cinétiques. D'ailleurs leurs actions seront étudiées plus en détail dans le chapitre VIII.

c) Le brassage d'un mélange de corps en réaction détermine un accroissement de la valeur du coefficient de transfert de masse ou celle de la constante de vitesse de la réaction en substituant la diffusion convective à la diffusion moléculaire ; autrement dit, la résistance à la diffusion, dans ce cas, devient moindre. Par conséquent, pour les réactions se passant dans le domaine de la diffusion, il est recommandé d'augmenter l'intensité du brassage jusqu'à ce que la constante de vitesse de la réaction globale k (42) — (44) ne dépend plus du coefficient de transmission D, c'est-à-dire jusqu'au moment où la réaction devient cinétique et la valeur de k sera de la forme (44).

Dans les systèmes homogènes, un brassage intense a pour effet d'égaliser les concentrations des corps réagissants et d'accroître de ce fait le nombre de chocs entre les molécules.

Alors que dans les systèmes hétérogènes, en l'absence de tout brassage, le transfert de masse est déterminé uniquement par la vitesse de la diffusion moléculaire du corps en transfert au sein d'une couche liquide ou gazeuse immobile qui se trouve adjacente à la surface de contact entre les phases de systèmes G — L, G — S, L — S, L — L (non miscibles). Par suite de l'apparition d'un effet de turbulence, le brassage diminue l'épaisseur des couches immobiles ou des couches laminaires dans lesquelles le liquide ou le gaz se déplace tranquillement, parallèlement à la surface de contact des phases. La diffusion moléculaire lente devient une diffusion turbulente. En même temps le brassage détermine une augmentation de la surface de contact entre les phases en réaction. Les differents modes de brassage, comme moyens pour augmenter la surface de contact F entre les phases, seront examinés plus bas.

Parmi les trois procédés utilisés pour accroître la constante de vitesse de la réaction, on choisira celui qui l'augmentera au cours du stade le plus lent de la réaction.

L'accroissement de la surface de contact entre les phases dans les systèmes hétérogènes se fera de diverses façons selon le type de ces systèmes : G — L, G — S, L — S, L — L (non miscibles), S — S, et selon le régime suivant lequel se fera la réaction, c'est-à-dire selon la pression, la température, la concentration de corps, la présence de catalyseurs, etc... Le choix du type d'appareil pour un système à état d'agrégation donné est essentiellement fonction de la méthode utilisée pour augmenter la surface de contact entre les phases.

Examinons succinctement les différentes méthodes pour créer de grandes surfaces de contact entre les phases et les différents types d'appareils correspondants. Le principe de leur construction et leur fonctionnement sera étudié plus loin.

En règle générale, parmi les phases en présence on cherchera toujours à accroître la surface de la phase la plus lourde. Pour les systèmes G — S et L — S, ce sera la phase solide, tandis que pour les systèmes du type G — L, ce sera la phase liquide ; alors que pour tous les types d'appareil, la phase la plus légère devra toujours baigner les contours de la phase lourde.

Dans les systèmes G — S et L — S, une grande surface de contact entre les phases est obtenue par un concassage ou une réduction en fragments ou granules poreux du corps solide, dont la surface interne des pores peut être des centaines de fois supérieure à celle de leur surface externe. Ainsi, pour accroître la surface de contact il faut : 1) augmenter soit la dispersité du matériau, soit la porosité des fragments dont il est constitué et 2) créer dans l'appareil des conditions telles que la surface des particules solides, ou tout au moins une grande par-

tie, baigne entièrement soit dans le gaz, soit dans le liquide. Pour cela on utilise les procédés suivants:

1) Le corps solide concassé est déposé sur les plateaux d'appareil chimique et brassé, à l'aide de malaxeurs en milieu de gaz ou de liquide enveloppant les dits plateaux. Un tel brassage mécanique a pour effet de renouveler sans cesse les surfaces de contact avec le fluide, tandis que le matériau solide se déplace sur les plateaux. Pour les besoins de calcul, on adopte une surface conventionnelle égale à la surface de l'ensemble des plateaux. Comme appareils fonctionnant sur ce principe dans un système gaz — solide, citons les fours de calcination pour la préparation de l'acide sulfurique, des métaux non ferreux, de différents sels; tandis que pour un système liquide — solide, on peut citer le générateur d'acétylène.

2) Malaxage d'une façon continue dans un courant de gaz ou de liquide du corps solide concassé; dans ce cas, la surface de contact sera égale à la surface globale de toutes les particules du solide. Les appareils basés sur ce principe, utilisés dans les systèmes gaz — solide, présentent généralement, de grandes cavités dans lesquelles, à l'aide d'injecteurs pneumatiques, le corps solide est introduit sous forme d'une fine poussière qui, après contact avec le gaz en présence se dépose sur le fond de la cavité. Dans un système liquide — solide, le mélange des phases se fait dans des mélangeurs spéciaux à l'aide de malaxeurs mécaniques ou pneumatiques. Enfin, pour les deux systèmes G — S et L — S, la phase solide ténue est pulvérisée dans un courant de gaz ou de liquide en turbulence sous forme d'une suspension qui se déplace mêlée au courant de gaz ou de liquide (fig. 60).

3) On fait passer à travers une couche immobile du corps solide morcelé ou réduit en granules, un courant de gaz ou de liquide, le matériau étant disposé sur un barreau de grille. Le fluide baigne alors la partie de la surface des fragments n'ayant pas de contact avec les fragments voisins. La couche à travers laquelle passe ainsi le fluide a la propriété de retenir les particules solides pouvant se trouver dans ce dernier et, pour cette raison, est dite c o u c h e f i l t r a n t e. A ce type d'appareils appartiennent les foyers à grille, les fours à cuve (fig. 31), et les installations à plateaux (fig. 52).

4) Brassage dans la couche en suspension. La couche en suspension est obtenue par un courant ascendant d'un gaz ou d'un liquide à travers une couche constituée par le corps solide pulvérulent; la vitesse de ce courant doit être suffisante afin de maintenir les particules solides en suspension dans une zone bien déterminée (zone de suspension). Par contre, si la vitesse de ce courant devenait trop forte, les particules quittent la zone de suspension et sont emportées par le courant. Dans un système gaz — solide, la couche en suspension est appelée aussi: couche bouillante ou fluidisée.

Nous distinguerons 4 catégories de moyens pour obtenir de grandes surfaces de contact (F) entre les phases gazeuse et liquide:

1) Répartition dans un appareil du liquide descendant entre les corps de remplissage sous forme de minces couches mouillant ou enveloppant la matière de remplissage. Les appareils en question sont dits tours ou colonnes à remplissage. La surface de contact entre les phases gazeuse et liquide est supposée être égale à la surface totale des corps de remplissage mouillés de liquide. Dans ce cas, le transfert de masse entre les phases est dit échange pelliculaire.

2) Pulvérisation pneumatique ou mécanique en milieu de gaz du liquide en présence sous forme de fines gouttelettes. Ces appareils sont appelés tours ou chambres de pulvérisation de liquide. La surface de contact F sera égale à la surface globale de toutes les gouttelettes, et le facteur transfert de masse sera alors appelé échange « par globules », puisque cette dernière se fait au niveau des globules ou gouttelettes.

3) Barbotage — procédé qui consiste à faire passer un gaz à travers un liquide dans les appareils à plateaux en crible (du type de grille) ou plateaux de barbotage. La valeur de F sera encore égale à la surface globale de toutes les bulles, et le facteur transfert de masse sera alors appelé échange « par bulles ».

Il est à noter que la valeur de la surface de contact indiquée pour les trois premiers types d'appareils n'est vraie que si le passage de gaz se fait d'une façon relativement ménagée. En effet, si le fluide passe avec une grande vitesse, la surface de la couche mince devient ridée, les gouttelettes et les bulles perdent leur forme sphérique et les phases en présence se mélangent alors réciproquement. Il en résultera un transfert de masse par turbulence qui rendra difficile, sinon impossible, la détermination de la surface de contact entre les phases.

4) La formation d'une couche en suspension d'écume mobile, comme celle d'une couche en suspension de matériau solide concassé, se fait en amenant le gaz de bas en haut, à travers une grille recevant le liquide en présence à une vitesse telle, que le liquide est dispersé dans le gaz sous forme de pellicules, de filets et de gouttes parfaitement mêlés aux bulles ou aux jets de gaz. Dans ce cas le système gaz — liquide apparaît sous la forme d'une couche d'écume constamment en mouvement ou en turbulence. Cet état d'écume ne disparaît qu'au moment où la vitesse du courant de gaz devient suffisamment grande, et les particules d'écume en suspension sont emportées par le fluide comme cela a été dans le cas des systèmes G — S et L — S, signalés plus haut. Par contre, si la vitesse du courant est faible le phénomène se réduit à un barbotage.

Dans le système de deux liquides non miscibles il se crée également une couche en suspension du liquide lourd dans le courant ascendant du liquide plus léger, c'est-à-dire qu'il se forme une couche en suspension d'émulsion mobile analogue à l'écume mobile.

Lors du mouvement lent du liquide léger de bas en haut à l'encontre du liquide lourd, le liquide doté d'une tension superficielle

plus grande, se meut sous forme de gouttes dans la couche de l'autre liquide. Il se déroule un phénomène analogue au barbotage.

Souvent un développement de la surface de contact entre deux liquides non miscibles est atteint dans les mélangeurs pneumatiques ou mécaniques. Pour un système du type S — S, le mélangeage des corps est obtenu dans les tonneaux tournants à l'aide de malaxeurs mus soit par air, soit mécaniquement. Ces tonneaux tournants sont d'ailleurs largement utilisés aussi pour les systèmes G — S, L — S, G — L en vue de créer ou renouveler une surface de contact.

5. Emploi de la pression dans l'industrie chimique

Pour augmenter la vitesse ainsi que le rendement en produit d'une réaction, celle-ci doit être faite sous une certaine pression. Ce procédé est appliqué, en particulier, pour les phases gazeuses, pour les phases constituées d'un gaz et d'un corps liquide ou solide, pour les phases liquides et, enfin, pour les phases uniquement solides. Examinons-les plus en détail.

Phases gazeuses. Une augmentation de pression favorise ces réactions, surtout celles qui se font avec une diminution de volume car, d'après le principe de Le Chatelier, une augmentation de pression détermine un rendement en produit plus élevé, dans le cas où le déplacement de l'équilibre sous pression atmosphérique se fait dans le sens qui redonne les corps initiaux.

Le changement de la pression ne modifie en rien la valeur de la constante d'équilibre $K_{éq.}$ représentée par les pressions partielles, qui demeure constante.

Tandis que pour les gaz parfaits à une température donnée [voir (15a)] la constante d'équilibre K_N varie selon la formule:

$$\frac{d \ln K_N}{dp} = -\frac{\Delta v}{RT} \tag{50}$$

$$\frac{d \ln K_N}{dp} = -\frac{\Delta N}{p} \tag{50a}$$

ou

$$K_N = K_0 \cdot p^{\Delta N} \tag{51}$$

où p — pression; R — constante de gaz; T — température absolue; Δv — variation du volume qui est égale à la différence des volumes des produits de réaction et ceux des gaz initiaux; ΔN — variation du nombre de mole des gaz réagissants d'après la formule (24). A l'aide des équations (49) — (51) on pourra déterminer approximativement l'influence sur la valeur de K_N de l'augmentation de la pression et de la diminution du volume des gaz.

Dans toute réaction entre phases gazeuses, la vitesse de réaction croît avec la pression ainsi qu'avec la concentration des corps réagissants. Par conséquent, l'influence de la pression sur une réaction dépendra de l'ordre suivant lequel se fera celle-ci, à condition de ne pas être limitée par l'état d'équilibre.

Si, en augmentant la pression, la constante de la vitesse de réaction ne change pas, la vitesse de réaction du premier ordre croît alors proportionnellement à la pression ; tandis que pour les réactions du second ordre, elle croît proportionnellement au carré de la pression. Cependant dans beaucoup de cas, à mesure que la pression croît, la constante de la vitesse tend légèrement à diminuer, alors la fonction $u = f(P)$ devient une fonction fractionnaire. D'après ce qui précède, il résulte que plus une réaction est d'ordre élevé, plus un accroissement de la pression lui sera favorable.

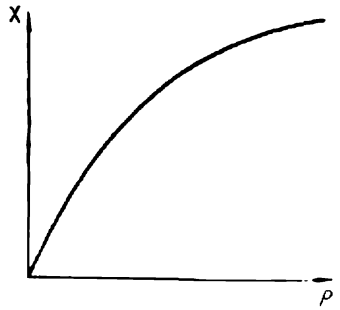


Fig. 19 Rendement en produit de réaction en fonction de la pression pour un système à phase gazeuse (τ, t, C_1, C_2=const.)

Parfois, une élévation de la pression change totalement l'ordre dans lequel se fait une réaction.

Dans un système à phase gazeuse le rendement en produit augmente avec la pression (fig. 19). Cependant, à mesure que la pression croît le gradient de l'augmentation du rendement diminue et, pour des pressions très élevées, le rendement cesse d'augmenter. C'est pourquoi l'emploi de très fortes pressions n'est par toujours avantageux, surtout lorsque la phase gazeuse est riche en matières inertes non utilisables pour la réaction donnée.

Dans une phase gazeuse, outre l'influence d'un déplacement de l'équilibre et d'une augmentation de la vitesse de réaction, il faut tenir encore compte qu'une élévation de pression détermine une diminution du volume du mélange gazeux proportionnellement au degré de compression du mélange.

Un certain nombre de réactions entre gaz ne sont possibles que sous des pressions élevées : synthèse de l'ammoniac et du méthanol, hydrogénation des hydrocarbures en phase de vapeur.

Phases gaz (ou vapeur) — liquides et gaz — solides. Dans ces systèmes les réactions peuvent se faire soit avec diminution, soit avec augmentation de volume. En vue d'accroître le rendement, il est avantageux de mener ces réactions respectivement sous pression ou sous vide.

Les réactions par absorption et adsorption de gaz, ou condensation de vapeurs, ainsi que par association, polymérisation et polycondensation des molécules de gaz avec formation de corps liquides et solides, ont lieu toujours avec diminution de volume. Il en résulte qu'une augmentation de pression déplace leur équilibre et accroît leur vitesse de réaction tout comme pour les réactions purement gazeuses se passant avec diminution de volume, examinées précédemment.

La solubilité sous une faible pression de plusieurs gaz, régie par la loi d'Henry (chapitre VI), est proportionnelle à la pression. Il en est de même pour la vitesse de leur absorption ou adsorption.

Cependant cette augmentation de solubilité et d'absorption avec la pression a lieu tant que le volume molaire du gaz à absorber ou adsorber reste supérieur au volume molaire partiel de ce gaz à l'état absorbé ou adsorbé. Dès que l'équilibre entre ces deux volumes est atteint, ceci ayant lieu sous des pressions de l'ordre de centaines ou de milliers d'atmosphères, la solubilité devient maxima. Mais, ensuite, avec l'augmentation de la pression, la solubilité (ou l'adsorption) du gaz va aller en diminuant.

On utilise également de hautes pressions pour effectuer, dans les systèmes gaz — liquide, les réactions suivantes : hydrogénation d'hydrocarbures liquides, hydratation de l'éthylène et du propylène par l'acide sulfurique, synthèse de la méthylamine, du carbamide et de l'acide formique, fabrication de carbonyles de fer et de nickel, synthèse directe de l'acide nitrique, liquéfaction et séparation en ses éléments de l'air, des gaz de cokerie et de pétrole.

De même, les pressions élevées sont employées pour absorber les oxydes d'azote dans la fabrication de l'acide nitrique, dans beaucoup de procédés de chimie organique utilisant les procédés d'absorption, d'adsorption ou de condensation.

La polymérisation de l'éthylène se fait sous des pressions atteignant 2000 atm.

Au cours des opérations de désorption de gaz ou d'évaporation de liquides (opérations inverses de celles que nous avons examinées ci-dessus) un déplacement de l'équilibre et une accélération de processus sont obtenus en diminuant la pression. C'est pourquoi dans beaucoup de cas, on fait appel au vide : concentration de l'acide sulfurique, évaporation des solutions de soude caustique et de sels divers, désorption du benzène et d'hydrocarbures à partir des corps qui les ont absorbé.

Dans l'étude des procédés de fabrication se faisant sous haute pression, il faut tenir compte que les propriétés des gaz et des liquides deviennent sensiblement différentes de celles existant sous pression normale.

C'est ainsi que la viscosité des fluides augmente et freine leur diffusion. De plus, sous l'influence d'une élévation de pression, l'évolution du système peut passer de l'état cinétique à l'état de diffusion et, dans ce cas, une augmentation supplémentaire de la pression peut devenir nuisible pour la réaction considérée. Sous des pressions supérieures à 100 atm, la compressibilité des gaz diminue d'une façon très sensible. En outre, sous des pressions supérieures à la pression atmosphérique, le coefficient de dilatation thermique pour l'azote, l'oxygène et les autres gaz croît d'abord puis, au fur et à mesure que la pression augmente atteignant une valeur supérieure à 500 atm, devient plusieurs fois plus faible que pour les gaz parfaits.

L'avantage de hautes pressions dans les réactions gazeuses apparaît seulement lorsque la pression devient de l'ordre de dizaines ou de centaines d'atmosphères. Tandis que sous l'effet de pressions

encore plus élevées, de l'ordre de plusieurs milliers d'atmosphères, les gaz, par leur densité, se rapprochent des liquides, et on leur applique alors les propriétés de liquides.

Phases liquides. Pour les phases liquides, la constante d'équilibre K_N varie de la même façon que pour les phases gazeuses [formule (49)]. Cependant, pour le cas des liquides, la valeur de Δv est faible, de sorte que l'influence de la pression est également faible. Néanmoins, malgré que les liquides soient peu compressibles, la vitesse de réaction en phase liquide augmente beaucoup lorsque la pression devient assez élevée. Ainsi, sous des pressions de plusieurs milliers d'atmosphères, la vitesse de polymérisation de certains monomères organiques augmente des dizaines ou des centaines de fois. Des polymères apparaissent à poids moléculaire élevé. De même pour la vitesse de combinaison de certains hydrocarbures et de leurs dérivés qui augmente avec la pression, en même temps la composition chimique des produits de réaction devient différente de celle qu'ils auraient eu sous des pressions modérées.

Une pression élevée est souvent employée pour éviter l'évaporation du solvant ou la désorption de l'un des corps en présence de leur mélange liquide. C'est le cas, par exemple, de l'industrie de l'alumine lors d'une cuisson basique de la bauxite faite dans des autoclaves sous une pression de 1,5 atm ce qui permet d'accélérer sensiblement la réaction par suite d'une élévation de la température jusqu'à 220 °C sans amener, pour cela, la solution aqueuse en ébullition. Un déplacement identique de l'équilibre de phases est obtenu dans la fabrication de certains sels, dans l'industrie de la cellulose (cuisson des copeaux de bois).

Il est encore possible, en utilisant une pression, d'obtenir des réactions entre les corps à des températures bien supérieures à leur point d'ébullition (sous pression normale) : réactions de saponification et d'amination à partir de certains dérivés organiques chlorés.

Lors du craquage, en phase liquide, des produits de pétrole, on évite une désorption des carbures d'hydrogène, ainsi que leur décomposition en une série de gaz à bas poids moléculaire (H_2, CH_4, C_2H_6) en menant la réaction sous une pression de plusieurs dizaines d'atmosphères. Etant donné qu'une décomposition des carbures d'hydrogène a lieu également dans la phase gazeuse, l'opération du craquage doit être réalisée sous pression (chapitre XVII).

L'expérience a montré qu'à une température ambiante et sous une pression supérieure à 3500—5000 atm, les molécules de gaz se déformaient alors que les molécules de liquides organiques l'étaient sous une pression de 7000 atm. Cette propriété a trouvé son application pour les corps dont la synthèse est impossible ou particulièrement difficile à réaliser sous une pression normale.

Phases solides. Etant donné la faible contraction des corps solides l'action de la pression ne se manifeste guère que pour de très hautes pressions ; dans ce cas, la structure électronique de l'atome

est modifiée, les molécules subissent une déformation et l'équilibre de phases est déplacé. C'est ainsi, par exemple, que l'on arrive à réaliser la synthèse du diamant artificiel à partir du carbone dissous dans un métal en fusion sous des pressions de 100 000 atm et à la température de 2400 °C. De même, pour obtenir du quartz de haute densité et résistant bien à l'acide fluorhydrique, on réalise sa synthèse sous pression élevée. Egalement sous des pressions de 12 000 à 35 000 atm et à une température de 200 à 20 °C respectivement le phosphore blanc se transforme en phosphore noir à allure de métal et de densité 1,5 fois supérieure que le corps primitif. Sous des pressions très élevées l'eau donne naissance à une modification de glace à structure très résistante et possédant une température de fusion voisine de 100 °C.

De même, sous l'influence des pressions élevées les corps tels que le bois, le papier, les articles en coton acquièrent une texture rappelant celle des matières plastiques.

Ces réactions physico-chimiques entre corps sous des pressions élevées se passent dans des appareils spéciaux appelés autoclaves. Pour les réactions en phase gazeuse ces appareils se présentent sous la forme de hauts cylindres (jusqu'à 20 m de hauteur et de 1 à 2 m de diamètre) appelés colonnes (colonnes pour la synthèse de l'ammoniac, du méthanol, du carbamide, etc...).

Selon la réaction à laquelle est destiné l'appareil, la forme, les dimensions et la disposition interne des autoclaves changent. D'une façon générale, ils possèdent tous des parois épaisses en acier allié ou en métal résistant, et des couvercles munis de systèmes de fermeture à vis, de façon à ce que la fermeture soit rigoureusement hermétique sous des pressions élevées.

Etant donné que ces réactions ont lieu habituellement aussi à hautes températures entre corps corrosifs, la surface interne de ces appareils doit toujours être résistante à l'action des hautes températures et des agents corrosifs.

6. Types et schémas des procédés technologiques

Les procédés technologiques peuvent être classés suivant leurs différents caractères spécifiques. Dans l'étude des lois générales des réactions chimiques, nous les avons classées selon la nature des phases en présence.

Les réactions se produisant dans tout système hétérogène, à l'exception du système G — S, peuvent être classées en trois catégories distinctes suivant que le transport des phases se fait par courant direct, à contre-courant ou à courant croisé. Pour les systèmes gaz — liquide, le sens du déplacement des courants de phases pour les différents types de procédés est représenté par les figures 20 et 21. D'après ces schémas nous voyons que le cou-

rant direct est caractéristique pour les phases réagissant dans le même sens, le contre-courant—pour les phases réagissant à l'encontre l'une de l'autre et, enfin, le courant croisé — pour les phases réagissant sous un certain angle par rapport l'une à l'autre. Pour un système à courant direct et à contre-courant des phases réagissantes la variation de la concentration du corps en transfert est donnée

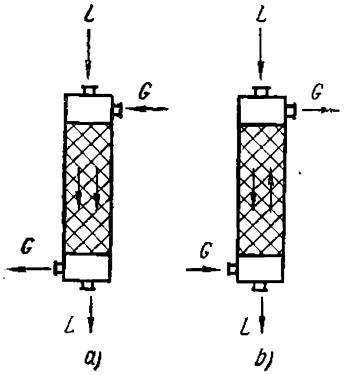


Fig. 20. Réactions entre gaz et liquide dans une tour à remplissage: *a*) à courant direct; *b*) à contre-courant

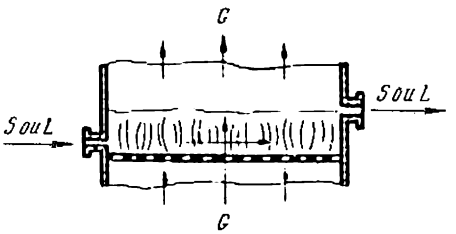


Fig. 21. Effet d'un courant de gaz qui croise une couche de liquide en suspension ou un produit solide granulé déposé sur un plateau

par les courbes de la figure 22. Les concentrations initiales C_i et les concentrations en fin de la réaction C_f du corps absorbé dans la phase gazeuse peuvent être exprimées soit en g/m³, soit en mol/m³, ou encore par leurs pressions partielles en atm ou en newton/m².

Soient C_i^* et C_f les tensions du corps absorbé par rapport à son liquide exprimées soit en g/m³ de gaz, soit en atm, soit en toute autre unité de mesure. Le temps de séjour du gaz et du liquide en milieu réactionnel est directement proportionnel à la longueur de la distance parcourue (ou à la hauteur H du matériau de remplissage de la tour).

Dans un système à courant direct, la force mouvante de la réaction $\Delta C = C - C^*$ est assez grande à l'entrée et minima à la sortie de l'appareil. Tandis que dans une réaction à contre-courant la force varie très peu au cours de la réaction qui se passe d'une façon plus régulière à l'intérieur de tout l'appareil. Le principal avantage du contre-courant est une réaction plus complète que celle à courant direct. D'après les courbes de la figure 22, nous voyons que pour une même grandeur de la force de réaction, pour les réactions à courant direct $C_f^* < C_f$, tandis que pour les réactions à contre-courant, nous aurons $C_f^* > C_f$, autrement dit, le rendement en produit (ou, dans le cas considéré, le degré d'absorption) est de beaucoup supérieur dans le cas de réactions à contre-courant que dans les réactions à courant direct. C'est pourquoi dans les procédés industriels on cherche

toujours à réaliser les réactions à contre-courant. Alors que les réactions à courant direct ne sont utilisées que dans des cas particuliers, par exemple, pour neutraliser l'acide nitrique dans la préparation de l'azotate d'ammonium.

Les réactions à courant direct sont plutôt utilisées pour les opérations de séchage par les gaz chauds de corps solides, dans les cas

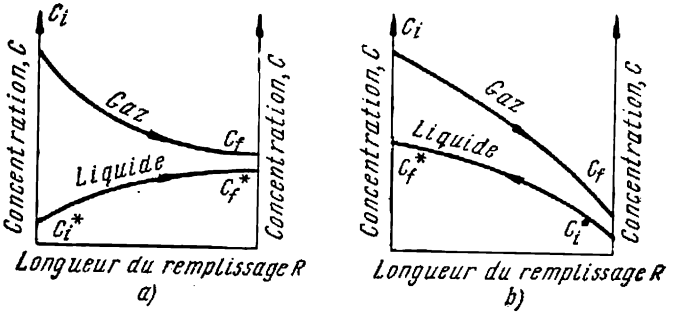


Fig. 22. Modification du taux de concentration dans une tour à remplissage d'un corps gazeux pendant son absorption par un liquide: *a*) en courant direct, *b*) en contre-courant

où le contact du corps solide desséché avec les gaz chauds est susceptible de provoquer son inflammation (séchage du salpêtre), ou sa détérioration (séchage de produits céramiques).

Au cours des réactions à courant direct et à contre-courant les concentrations des corps réagissants ne varient pas d'une façon linéaire, mais suivant une courbe logarithmique (fig. 22). Et la valeur de la force motrice de réaction moyenne ΔC_m (pour la formule 39) est égale à la moyenne logarithmique entre la force initiale ΔC_i et la force finale ΔC_f.

$$\Delta C_m = \frac{\Delta C_i - \Delta C_f}{\ln \frac{\Delta C_i}{\Delta C_f}}. \tag{52}$$

Pour le cas d'une absorption la formule (52) devient

a) en contre-courant: $\downarrow\uparrow$ (voir fig. 22,*b*)

$$\Delta C_m = \frac{(C_i - C_f) - (C_f - C_i^*)}{2{,}3 \lg \frac{C_i - C_i^*}{C_f - C_i^*}}; \tag{52a}$$

b) en courant direct: $\downarrow\downarrow$ (fig. 22,*a*)

$$\Delta C_m = \frac{(C_i - C_i^*) - (C_f - C_f^*)}{2{,}3 \lg \frac{C_i - C_i^*}{C_f - C_f^*}} \tag{52b}$$

Dans les réactions à courant croisé (fig. 21), la concentration du corps en transfert dans la phase liquide ou solide varie suivant une courbe logarithmique, tandis que dans la phase gazeuse cette con-

centration varie aussi bien dans le sens vertical que dans le sens horizontal. La loi selon laquelle varie une force motrice de réaction est très complexe. C'est ainsi que pour le phénomène d'absorption elle est de la forme:

$$\uparrow \rightarrow \Delta C_m = \frac{(C_i - C_i^*) - (C_i - C_f^*)}{2{,}3 \lg \frac{C_i - C_i^*}{C_i - C_f^*}} - \frac{C_i - C_f}{2}. \qquad (53)$$

Cependant, dans la pratique, pour une réaction à courant croisé on prend par convention, cette valeur comme égale à celle donnée par la formule (52a) relative aux contre-courants. Et la valeur moyenne de la concentration ΔC_m, calculée par la formule (52a) sera

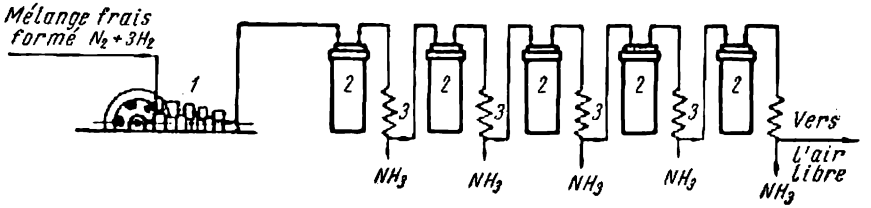


Fig. 23. Synthèse de l'ammoniac en circuit ouvert: *1* — compresseur à haute pression; *2* — unité de contact; *3* — condenseur pour l'ammoniac.

inférieure à celle donnée par la formule (53), mais la valeur du coefficient conventionnel de transfert de masse, déterminé expérimentalement par la formule (40), sera d'autant de fois plus grande. Par conséquent, pour le calcul de la vitesse de réaction d'un procédé de fabrication ou du rendement depuis la formule (40), on obtiendra les mêmes résultats pour la valeur de K en utilisant tant la formule (52) que la formule (53). Ce qui importe avant tout dans le calcul d'un projet, en utilisant aussi bien les données obtenues par voie expérimentale qu'à partir de la formule (40), c'est de partir toujours d'une seule et même formule, soit de la formule (52), soit de la formule (53).

La formule (52) reste encore vraie pour le phénomène de désorption, mais à condition que $C^* > C$, et les formules (52a), (52b) et (53) auront une valeur correspondant de la différence $C^* - C$.

Pour les systèmes G — S, G — L et L — L les formules déterminant le passage de corps d'une phase en une autre seront identiques à celles que nous avons signalées plus haut.

Dans les colonnes à plateaux multiples à couche en suspension et dans les colonnes à barbotage il y a deux types de courants: un courant croisé au niveau de chaque plateau, et un contre-courant le long des parois de la colonne. Dans ce cas la valeur de ΔC_m est donnée par la formule (52).

Dans les appareils à courant croisé, où les valeurs de ΔC, F et K augmentent simultanément, les réactions se passeront d'une façon plus intense que dans ceux à contre-courant.

Du point de vue de la marche du procédé, on distingue les procédés à marche intermittente ou périodique et les procédés à marche continue. Leur classification a été déjà donnée dans le chapitre I.

La préparation d'un produit est le résultat d'une suite de réactions chimiques et physiques soit simultanées, se passant toutes dans un même appareil, soit successives, ayant lieu dans plusieurs appareils différents. On appelle schéma technologique d'un

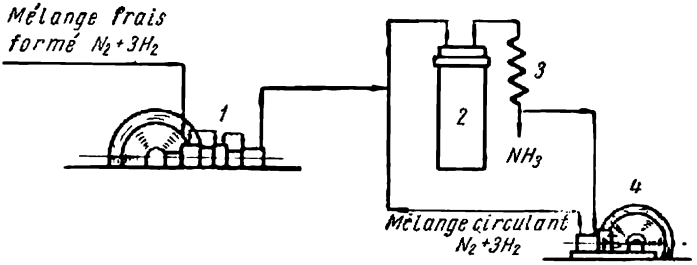


Fig. 24. Schéma de circulation pour la synthèse de l'ammoniac: *1* — compresseur à haute pression; *2* — unité de contact; *3* — condenseur pour l'ammoniac; *4* — pompe de circulation

procédé de fabrication la description des opérations successives et la représentation tout à fait schématique des appareils correspondants. On distingue 2 types de schémas technologiques: les schémas à circuit ouvert et les schémas à circuit fermé ou cycliques. Les schémas à circuit ouvert sont constitués d'appareils à l'intérieur desquels les corps réagissants passent une seule et unique fois. Si dans un seul appareil le taux de conversion est minime, on devra disposer d'un grand nombre d'appareils identiques montés en série. Un tel cas s'est présenté un moment donné en France pour la synthèse de l'ammoniac à partir de l'hydrogène et de l'azote (fig. 23).

Dans chaque unité de catalyse le degré de conversion en ammoniac se rapproche de l'état d'équilibre, ensuite, dans les réfrigérants, le mélange s'appauvrit en ammoniac par départ de celui-ci et l'équilibre est déplacé; dans l'unité suivante, il y a de nouveau une synthèse partielle de l'ammoniac et son départ ultérieur, et ainsi de suite pour toutes les autres unités de l'installation. Par conséquent, dans la dernière unité une partie de mélange azote — hydrogène non utilisée quitte définitivement l'appareil et se perd ainsi à l'air libre.

Tandis que dans une installation cyclique, il y a retour et repassage successif des corps réagissants ou au moins d'une phase (phase G, L ou S en cas de systèmes hétérogènes) dans le même appareil jusqu'à une conversion prescrite. Un exemple type d'une telle installation nous est donné par la synthèse moderne de l'ammoniac (fig. 24), des

alcools, des carburants. Ici, à chaque cycle, correspond un degré de conversion peu élevé, mais le mélange des corps réagissants repasse plusieurs fois à travers l'appareil jusqu'à ce qu'il soit totalement conversé en produit final. A mesure que le produit de la réaction est évacué du cycle, on y introduit une nouvelle quantité de mélange, et ainsi de suite.

Pour les systèmes hétérogènes on applique souvent des schémas technologiques combinés, dans lesquels une des phases se déplace en traversant une série d'appareils et, à la fin du circuit, est rejetée au dehors ; alors que la seconde phase ne traverse qu'une partie des appareils du circuit. C'est le cas, par exemple pour la préparation de l'acide sulfurique par le procédé nitrosé, qui représente pour la phase gazeuse un schéma en circuit ouvert, sous forme d'une série de tours, et un circuit cyclique, pour la phase liquide, qui, elle, traverse chacune des tours de l'installation. Pour certaines préparations industrielles le circuit cyclique est réservé pour les solvants de corps gazeux ou solides.

CHAPITRE V

SYSTÈMES HOMOGÈNES

1. Caractéristiques des systèmes homogènes

Les systèmes homogènes sont des systèmes chimiques dont les transformations se passent dans un milieu homogène (mélange de liquides ou de gaz), n'ayant pas de surface de séparation délimitant les différentes parties du système les unes des autres) ; de tels systèmes se rencontrent rarement dans l'industrie. En effet, n'importe quelle « substance chimiquement pure » possède néanmoins des traces de différents corps étrangers, appelés impuretés qui se trouvent à l'état d'une autre phase. Un ml d'eau distillée, par exemple, contient de 20 000 à 30 000 particules de poussière.

Les transformations chimiques ont lieu toutes dans une enceinte close (colonne, autoclave, tour, chaudière, mélangeur, ballon) et les corps en réaction sont en contact intime avec ses parois, autrement dit, l'ensemble constitue un système hétérogène. Au cours des réactions chimiques les impuretés jouent souvent le rôle soit de catalyseur, soit d'inhibiteur.

C'est pourquoi en pratique, dans les conditions industrielles nous appelerons d'une façon tout à fait conventionnelle les transformations homogènes celles qui se passent entièrement dans une phase gazeuse ou dans une phase liquide.

Pour mieux comprendre l'état de phase des corps réagissants il est utile d'établir une certaine délimitation qui passe par les colloïdes. Bien qu'il n'y ait pas de différence bien nette entre les solutions en suspension et les solutions colloïdales, d'une part, les solutions vraies et les solutions colloïdales, d'autre part, on peut cependant faire leur distinction d'après la dimension des particules de la phase en dispersion. C'est ainsi que les systèmes à dispersion grossière (suspension, émulsion) sont constitués de particules dont le diamètre dépasse 0,1μ ; dans les systèmes colloïdaux la dimension des particules est comprise entre 1 mμ et 0,1μ. Tandis que dans les solutions vraies (les systèmes moléculaires et les systèmes monodispercés) représentées

par les solutions de sels, d'acides, de bases, etc... la dimension des particules est inférieure à 1 mμ.

Les solutions colloïdales « microhétérogènes », dont la dimension des particules est voisine de celle des molécules, peuvent être considérées comme des solutions vraies, c'est-à-dire comme des s y s t è m e s h o m o g è n e s. Alors que les solutions en suspension (argile dissoute dans de l'eau, lait de chaux) et les émulsions (microglobules d'huile dans de l'eau) appartiennent aux systèmes hétérogènes.

En général, dans les systèmes homogènes les réactions ont lieu d'une façon plus rapide que dans les systèmes hétérogènes.

C'est pourquoi, grâce à cette grande vitesse cinétique de réaction, on cherche toujours à les mener dans un milieu homogène, d'ailleurs dans un tel milieu les réactions sont plus facile à mener et à contrôler. La plupart des réactions industrielles hétérogènes sont menées en partie dans une phase gazeuse ou liquide homogène. Ce sont notamment, les réactions de synthèse, de décomposition, d'échange, d'addition, de remplacement, de polymérisation, de depolymérisation, d'association, de cracking, etc... qui constituent l'étape homogène d'un processus technologique complexe. Examinons plus en détail quelques unes des réactions précitées.

On appelle l'a s s o c i a t i o n, r é a c t i o n d a n s l a q u e l l e d e s m o l é c u l e s i d e n t i q u e s s e g r o u p e n t p o u r d o n n e r d e s p a r t i c u l e s p l u s v o l u m i n e u s e s. Ces réactions se produisent aussi bien au sein de substances elles-mêmes, liquides ou gazeuses, que dans les solutions. Dans certaines conditions le peroxyde d'azote, par exemple, se transforme en

$$NO_2 + NO_2 \rightleftarrows N_2O_4$$

réaction utilisée dans la synthèse directe de l'acide nitrique concentré.

L'association de l'acide acétique se passe en mélange gazeux

$$CH_3COOH + CH_3COOH \rightleftarrows (CH_3COOH)_2,$$

tandis que celle de l'acide benzoïque à l'état de solution:

$$C_6H_5COOH + C_6H_5COOH \rightleftarrows (C_6H_5COOH)_2.$$

La réaction d'association est plus active lorsque la température diminue, la pression et le degré de concentration vont en croissant; par contre, lorsque la température augmente, la pression et la concentration baissent, le produit d'association a tendance à dissocier, en d'autres termes, la réaction est réversible.

La p o l y m é r i s a t i o n e s t l e r é s u l t a t d'une r é u n i o n d'un g r a n d n o m b r e d e m o l é c u l e s m o n o m è r e s s e m b l a b l e s e n u n e s e u l e g r a n d e m o l é c u l e (macromolécule) de même composition chimique. Il ne se forme donc pas au cours d'une réaction de polymérisation de produits secondaires à poids moléculaire faible.

Le phénomène de polymérisation est surtout fréquent parmi les c o m p o s é s n o n s a t u r é s possédant des molécules à d o u -

ble et triple liaison, et les composés saturés de structure cyclique, chaque cycle comprenant un atome hétérogène. Dans le premier cas la polymérisation s'effectue grâce à la rupture de la double liaison, tandis que dans le deuxième cas — par suite de l'ouverture du cycle et la formation d'un polymère à chaîne linéaire hétérocyclique. La polymérisation des hydrocarbures non saturés se fait avec dégagement de chaleur (réaction exothermique) et une diminution du nombre de molécules, c'est-à-dire avec une diminution de volume. C'est pourquoi une augmentation de pression et un abaissement de température favorisent la réaction.

La polymérisation est largement utilisée en synthèse pour obtenir des composés à poids moléculaire élevé servant de base pour la fabrication de nombreuses matières synthétiques variées. Parmi les polymères qui ont trouvé la plus grande application dans l'industrie moderne il faut mentionner surtout les compositions à base de l'éthylène, du butadiène et de leurs dérivés.

Le plus souvent la réaction de polymérisation débute comme une réaction homogène mais le produit obtenu ou polymère se trouve être à l'état d'une nouvelle phase.

Dans la réaction de dépolymérisation (réaction contraire à la polymérisation) il se produit un détachement du monomère.

Le cracking — est un procédé de traitement par destruction et qui représente un cas particulier de la pyrolyse pour les liquides et les gaz. Le procédé par pyrolyse est une méthode de traitement par voie thermique et en l'absence d'air (distillation sèche) des matières combustibles (aux températures comprises entre 400° et 1200 °C). Au cours de la pyrolyse sous l'effet de hautes températures, il se produit une décomposition des matières organiques et formation d'hydrocarbures saturés et non saturés avec des radicaux libres de poids moléculaire moins élevé; les molécules et les radicaux formés entrent en réaction d'isomérisation, de condensation, de polymérisation, etc. L'influence de la température, de la pression et de la durée du traitement thermique est très marquée sur le phénomène de la pyrolyse.

La pyrolyse est largement utilisée dans l'industrie chimique. Les divers modes de cracking sont employés dans le traitement du pétrole, des produits issus du pétrole, des gaz tels que le méthane, l'éthane. Le cracking des hydrocarbures, la polymérisation et de nombreuses réactions chimiques se déroulent par une réaction en chaîne.

2. Réactions en chaîne

Au cours des phénomènes de combustion et d'oxydation, de halogénation, de cracking, de polymérisation et de décomposition des hydrocarbures, les réactions se passent surtout en chaînes.

Une réaction en chaîne comporte 3 stades successifs élémentaires: naissance, développement et rupture de la chaîne.

Naissance de la chaîne (formation du centre actif) est une réaction endothermique. Pour qu'une molécule neutre se décompose en ses radicaux et atomes libres, constituant ainsi le début de la réaction en chaîne, il est nécessaire, pour rompre les liens intramoléculaires, de lui fournir une certaine quantité d'énergie. Cette énergie peut lui être fournie sous des formes très diverses: l'action de haute température, par exemple, l'oxydation de l'hydrogène:

$$2H_2 + O_2 \longrightarrow 2H_2O$$

sous forme de lumière dans les réactions photochimiques:

$$H_2 + Cl_2 + h\nu^* \longrightarrow 2HCl$$

sous forme de choc des molécules contre les parois du récipient, d'énergie électrique, de radiations ionisantes (rayons X), de chocs entre deux molécules possédant un potentiel élevé d'énergie par suite de la réaction chimique. C'est ainsi que le mélange d'hydrogène et de chlore à la température ordinaire et à l'obscurité est tout à fait stable, mais dès que dans ce mélange on introduit de 0,01 à 0,1 % de vapeurs de sodium, l'atome de Cl, formé à la suite de la réaction secondaire:

$$Na + Cl_2 \longrightarrow NaCl + \dot{Cl}$$

détermine une vive réaction. Les substances, telles que le sodium, qui, par leur présence déclenchent une réaction en chaîne sont dites des initiateurs.

Pour chaque type de réaction il existe des modes d'action spécifiques déterminant la formation de centres actifs initiaux de réaction, à partir desquels la réaction en chaîne se poursuit ensuite d'elle-même. Le gaz chlorhydrique, par exemple, peut être obtenu aussi bien sous l'effet thermique, chimique que photochimique, tandis qu'au cours de la polymérisation pour obtenir la formation de radicaux on utilise des initiateurs, activateurs tels que les peroxydes organiques instables se décomposant facilement avec la formation de radicaux très actifs.

Le développement de la chaîne consiste en ce qu'à la suite d'une réaction, entre les radicaux libres ou les atomes d'une part, avec les molécules d'autre part il se forme des corps nouveaux, ainsi que de nouveaux atomes libres ou des radicaux. Possédant des valences libres, ces centres actifs entrent à leur tour en réaction avec les molécules saturées, et ainsi de suite la réaction est renouvelée, constituant un simple processus non ramifié en chaîne. Ces réactions peuvent être représentées schématiquement sous la forme d'une ligne brisée

* La lumière est constituée par un flux de particules — les photons — renfermant de l'énergie: $h\nu$, où h — constante de Plank et ν — fréquence d'onde.

(fig. 25,*a*). Dans ce cas à chaque centre actif disparu de chacun des maillons de la chaîne correspond un seul centre nouvellement créé.

Un exemple typique d'une telle réaction en chaîne est fourni par la formation du gaz chlorhydrique. Sous l'effet de la lumière, de la chaleur ou de toute autre cause, la molécule de chlore se décompose en ses atomes qui entrent en réaction avec les molécules d'hydrogène,

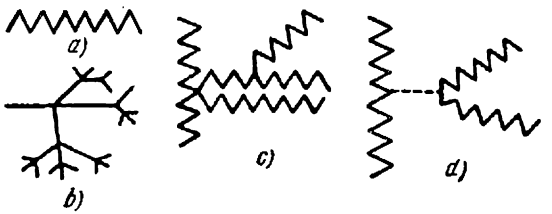


Fig. 25. Schéma de différents types de réactions en chaîne: *a*) chaîne sans ramifications; *b*) chaîne avec ramifications totales; *c*) chaîne avec seulement quelques ramifications; *d*) chaîne avec ramifications dégénérées

à la suite de cette réaction apparaissent des atomes d'hydrogènes qui, à leur tour, réagissent avec les molécules de chlore. Ainsi, les atomes libres d'hydrogène et de chlore déclenchent une suite des réactions alternatives:

$$Cl_2 + h\nu \longrightarrow 2\dot{C}l$$ — naissance de la chaîne

$$\left.\begin{aligned} \dot{C}l + H_2 &\longrightarrow HCl + \dot{H} \\ \dot{H} + Cl_2 &\longrightarrow HCl + \dot{C}l \\ \dot{C}l + H_2 &\longrightarrow HCl + \dot{H} \end{aligned}\right\}$$ développement de la chaîne

$$\left.\begin{aligned} 2\dot{C}l + S &\longrightarrow Cl_2 + S \\ 2\dot{H} + S &\longrightarrow H_2 + S \end{aligned}\right\}$$ rupture de la chaîne (voir plus bas)

où S — surface spécifique du récipient dans lequel a lieu la réaction.

En somme, dans les conditions industrielles par chaque quantum lumineux absorbé il se forme en moyenne 100 000 molécules du gaz chlorhydrique.

D'une façon analogue a lieu la réaction entre le chlore et le méthane:

$$\dot{C}l + CH_4 \longrightarrow C\dot{H}_3 + HCl$$

$$C\dot{H}_3 + Cl_2 \longrightarrow CH_3Cl + \dot{C}l, \text{ etc.}$$

La décomposition photochimique de l'ozone se fait selon une réaction en chaîne simple: $O_3 + h\nu \rightarrow O_2 + \dot{O}$, etc.

La vitesse d'une telle réaction est:

$$u = n_0 \cdot \nu \tag{54}$$

où n_0 — nombre d'atomes formés ou de radicaux libres, ν — quantité de maillons de la chaîne ou longueur de la chaîne.

En désignant par β la probabilité de rupture de la chaîne, nous aurons $\beta = \frac{1}{\nu}$ et la vitesse devient:

$$u = \frac{n_0}{\beta} . \tag{55}$$

Par conséquent, la vitesse de telles réactions, après une certaine période d'attente appelée période d'induction, nécessaire pour obtenir le développement de la chaîne, va aller en diminuant. En effet, d'après la loi d'action de masse la diminution de la concentration réduit le nombre de chocs entre les molécules et, par suite, les deux valeurs n_0 et ν vont diminuer également.

Souvent à la suite de réaction entre un atome ou un radical libre et une molécule, il se forme deux ou plusieurs nouveaux radicaux libres. L'un d'eux prolonge la chaîne, tandis que tous les autres font naître de nouvelles chaînes ramifiées (fig. 25). Tantôt ces chaînes sont à ramifications totales (fig. 25,*b*) correspondant à chacun des actes élémentaires, tantôt à ramifications peu nombreuses (fig. 25,*c*), autrement dit les nouveaux radicaux libres ne se forment pas à chaque acte élémentaire, et enfin des chaînes à ramifications dégénérées (fig. 25,*d*) constituées à la suite de la décomposition d'un produit moléculaire intermédiaire instable formé au cours de la réaction.

Comme exemple de chaînes à ramifications totales on peut citer l'oxydation de l'hydrogène:

1) $H_2 + O_2 \longrightarrow 2\dot{O}H$

2) $\dot{O}H + H_2 \longrightarrow H_2O + \dot{H}$

3) $\dot{H} + O_2 \longrightarrow \dot{O}H + \dot{O}$

4) $\dot{O} + H_2 \longrightarrow \dot{O}H + \dot{H}$, etc.

Par conséquent, avec l'apparition dans les réactions 1-2 de radicaux libres $\dot{O}H$ et $\dot{H}$ qui vont assurer l'évolution de la chaîne non ramifiée, au cours de la réaction 3, il se forme un atome d'oxygène à deux valences libres. Cet atome entre facilement en réaction (réaction 4) et donne naissance à deux nouveaux radicaux libres $\dot{O}H$ et $\dot{H}$ amorçant de nouvelles chaînes sous forme de ramifications.

Dans certaines conditions favorables quelques unes des particules formées deviennent au cours de la progression avec le temps du processus ramifié suffisamment actives pour mettre en réaction une grande masse de substance primitive amenant son inflammation spontanée ou son explosion. Une élévation de température par suite du dégage-

ment de la chaleur de réaction favorise une transition à l'état d'explosion.

L'auto-accélération d'une réaction en chaîne ramifiée est représentée sur la figure 26. Les courbes *1* et *2* correspondent aux réactions auto-accélérées aboutissant à une explosion, tandis que les courbes *3* et *4* représentent la vitesse de la réaction en fonction du temps à basse température ou sous basse pression, l'explosion étant écartée.

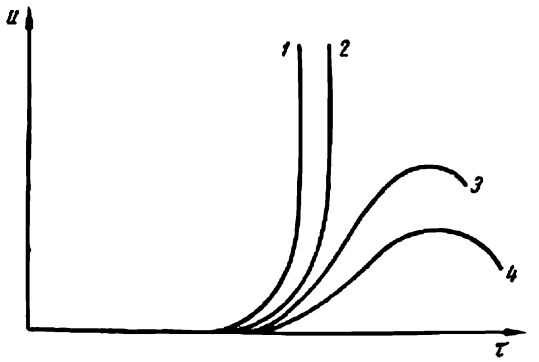


Fig. 26. Auto-accélération d'une réaction à chaîne ramifiée: *1, 2* — réaction auto-accélérée aboutissant à une explosion; *3, 4* — réaction auto-accélérée sans explosion

Un exemple de réaction en chaîne peu ramifiée est fourni par l'oxydation de l'hydrogène sous une pression élevée et à une température de l'ordre de 500 °C, dont les étapes successives, dès que la chaîne sera entamée, sont:

1) $\dot{H} + O_2 \longrightarrow \dot{H}_2O$

2) $\dot{H}O_2 + H_2 \longrightarrow H_2O_2 + \dot{H}$, etc.

3) $\dot{H} + O_2 \longrightarrow \dot{O}H + \dot{O}$

4) $\dot{O}H + H_2 \longrightarrow H_2O + \dot{H}$

5) $\dot{O} + H_2 \longrightarrow \dot{O}H + \dot{H}$

La réaction *3*, se produisant sous pression et à température élevées, est plus lente que la réaction *1* à la suite de laquelle un radical peu actif $\dot{H}O_2$ apparaît, et la chaîne finale est peu ramifiée.

Comme exemple de ramification dégénérée citons l'oxydation du méthane qui, après la naissance de la chaîne suit les étapes ci-dessous:

1) $\dot{C}H_3 + O_2 \longrightarrow CH_3OO$

2) $CH_3OO + CH_4 \longrightarrow CH_3OOH + \dot{C}H_3$, etc.

Mais le peroxyde CH_3OOH formé peut se décomposer et donner à son tour naissance à des radicaux libres déterminant une dégénérescence de la ramification:

3) $CH_3OOH \longrightarrow \dot{C}H_3O + \dot{O}H$ ou $CH_3OOH \longrightarrow CH_2O + H_2O$

4) $\dot{C}H_3O + CH_4 \longrightarrow CH_3OH + \dot{C}H_3$

5) $\dot{O}H + CH_4 \longrightarrow \dot{C}H_3 + H_2O$.

Au cours de réaction d'oxydation homogène dans une phase gazeuse d'hydrocarbures à poids moléculaire plus élevé par de l'oxygène à l'état moléculaire, il se forme un mélange complexe de divers composés dont le nombre croît avec le poids moléculaire de l'hydrocarbure. La cinétique de la réaction montre qu'elle évolue suivant une réaction en chaîne avec formation de produits moléculaires intermédiaires instables qui se décomposent en radicaux libres à ramifications dégénerées.

Lorsque ces réactions ont lieu à basse température les produits intermédiaires instables sont des hydroperoxydes d'hydrocarbures, tandis qu'à température élevée, ce sont des aldéhydes. On sait que si de telles réactions se passent dans des récipients de grand volume sous pression élevée et en présence de gaz inerte, leur vitesse de réaction en chaîne croît et la réaction peut devenir explosive. En outre, ces types de réaction étant très sensibles aux variations de température, une baisse de celle-ci augmente le rendement. Un accroissement de rendement est également obtenu en utilisant la pression qui étouffe la formation d'oléfines tout en augmentant dans les produits obtenus le rapport entre les composés hydroxyles et les composés carbonyles.

L'équation de la vitesse d'une réaction en chaîne ramifiée comporte un élément de probabilité de ramification de la chaîne au niveau du maillon considéré (δ)

$$u = \frac{n_0}{\beta - \delta}. \qquad (56)$$

Quand $\beta = \delta$ la longueur de la chaîne devient infinie, ainsi que la vitesse de la réaction qui doit croître infiniment bien que la valeur n_0 demeure bien faible.

La réaction de rupture d'une chaîne se produit lorsque les valences libres (atomes, radicaux) disparaissent. Le nombre de maillons d'une chaîne est très variable, depuis 2-3 jusqu'à plusieurs centaines de milles. La rupture est le résultat de la disparition d'atomes libres ou de radicaux par suite: 1) de leur interaction avec la formation de molécules saturées (réaction de recombinaison), par exemple, $\dot{C}H_3 + \dot{C}H_3 \rightarrow \dot{C}_2H_6$; 2) de leurs chocs contre les parois du récipient ou avec les molécules des impuretés: $\dot{C}l + \dot{C}l + M \rightarrow Cl_2 + M$, où M — la molécule de l'impureté. Ainsi, l'introduction en faible quan-

tité d'un retardateur active est suffisante pour couper la chaîne. Ces substances retardatrices jouent un rôle très important dans les réactions industrielles d'oxydation et de polymérisation.

L'étude des réactions en chaîne ramifiées et l'établissement des lois selon lesquelles ces réactions évoluent serviront de base pour formuler la théorie des réactions nucléaires en chaîne.

3. Réactions homogènes en phase gazeuse

Un grand nombre de solvants, d'insecticides et de semi-produits divers sont obtenus à partir du méthane, de l'éthane, du propylène, de pentanes et d'autres hydrocarbures par action du chlore à température supérieure à 250-300 °C. C'est ainsi que par action directe du chlore sur le méthane à 400 °C on peut obtenir du chlorure de méthyl, du chlorure de méthylène, du chloroforme et du tétrachlorure de carbone.

L'industrie utilise avantageusement la réaction du chlore sur le benzène en phase de vapeur, la double réaction de l'anhydride sulfureux et du chlore sur les vapeurs d'hydrocarbures ($SO_2 + Cl_2 +$ + vapeurs d'hydrocarbure) pour la préparation des détergents; la réaction entre le chlore et l'hydrogène qui donne naissance au gaz chlorhydrique, celle de l'ammoniac et du chlore dont le résultat est le chlorure d'ammonium.

La réaction d'oxydation de l'oxyde azotique en peroxyde d'azote est utilisée dans la préparation de l'acide sulfurique par le procédé nitrosé, ainsi que de l'acide nitrique.

La nitration par l'acide nitrique à l'état de vapeurs d'hydrocarbures saturés gazeux (dans le rapport 1 : 3) à la température de 400-420 °C fournit des mélanges de nitroparaffine, point de départ important pour la synthèse organique. La réaction se fait à l'aide de radicaux libres. Un excès considérable d'hydrocarbure contribue à l'utilisation intégrale de l'acide nitrique.

Le degré de conversion des hydrocarbures en nitroparaffine est de l'ordre de 20 à 40 %, tandis que le restant de l'acide nitrique est utilisé dans les réactions secondaires d'oxydation des hydrocarbures. Ce degré de conversion dépend essentiellement de la relation des concentrations molaires de l'acide nitrique et des hydrocarbures, du temps de séjour des substances dans la zone de réaction, de la température de la réaction. Une diminution de la température au-dessous de la température optima détermine une conversion incomplète de l'acide nitrique, alors qu'une élévation de la température diminue le taux de conversion par suite d'apparition de réactions secondaires diverses. D'autre part, une élévation de la pression entraîne une diminution de la température optima et une augmentation de la vitesse de nitration en phase de vapeurs, autrement dit le rendement de l'appareil augmente, bien que le taux de conversion final demeure pratiquement le même.

Dans l'industrie de transformation du gaz naturel, du pétrole et de ses dérivés, de certains distillats issus du goudron de houille, etc... (cracking thermique, cracking électrique, aromatisation thermique, etc...) on utilise les divers types de pyrolyse des hydrocarbures en phase gazeuse ou en phase de vapeur. C'est encore en phase gazeuse qu'on effectue, à partir de l'acétylène, par la méthode de Berthelot, la synthèse classique du benzène.

De même la combustion (ou oxydation) d'un carburant dans le cylindre d'un moteur à explosion constitue encore une réaction en phase gazeuse.

4. Réactions homogènes en phase liquide

Parmi les nombreuses réactions se produisant en phase liquide on doit signaler les réactions de neutralisation des solutions aqueuses acides par les solutions aqueuses alcalines dans l'industrie des sels, sans toutefois formation de sels solides. C'est le cas, par exemple, du sulfate d'ammonium obtenu par réaction entre l'eau ammoniacale et l'acide sulfurique. Sur le même principe sont basées les réactions d'échange:

$$KCl + NaNO_3 \longrightarrow NaCl + KNO_3.$$

C'est également en phase liquide que l'on obtient, à partir de différents alcools, des éthers simples ou mixtes; par exemple, la réaction d'un mélange de deux alcools dont l'un donne avec l'acide sulfurique de l'acide alcoylsulfurique qui se trouve aussitôt détruit par l'autre:

$$C_2H_5OSO_2OH + CH_3OH \longrightarrow C_2H_5OCH_3 + H_2SO_4.$$

De même la formation d'éthers complexes, les réactions d'hydrolyse de l'acide éthylsulfurique, de l'isopropylsulfate, des chloropentanes, etc...

La fusion en milieu alcalin du sulfobenzène donne naissance à du phénol; par hydratation de l'oxyde d'éthylène sous pression de 22 atm et à la température de 200 °C on prépare de l'éthylène-glycol suivant la réaction:

$$\underset{\diagdown\ \diagup \atop O}{H_2C-CH_2} + H_2O \longrightarrow CH_2OH-CH_2OH.$$

C'est encore en phase liquide homogène que se produisent des réactions importantes comme celle utilisée pour la préparation de l'acide adipique:

$$3C_6H_{11}OH + 8HNO_3 \longrightarrow 3C_6H_{10}O_4 + 7H_2O + 8NO,$$

la polymérisation du styrène, la synthèse de l'éster méthylique de l'acide méthacrylique à partir de l'acétone-cyanhydrine et de l'alcool méthylique en présence de l'acide sulfurique. La préparation du verre organique par polymérisation d'esters méthacryliques.

Les éthers de cellulose, tels que l'éthylcellulose et l'acétylcellulose, sont obtenus dans certaines entreprises par un procédé homogène. A cet effet, dans l'industrie de l'éthylcellulose, la cellulose est préalablement dissoute dans des bases quaternaires d'ammonium, tandis que dans le cas de l'acétylcellulose on introduit dans le mélange acétylant des substances qui dissolvent l'acétylcellulose.

5. Lois essentielles des réactions homogènes

Voyons quelles sont les lois auxquelles obéissent les réactions homogènes, c'est-à-dire l'influence de la concentration des corps réagissants, de la température, de la pression et du facteur de mélange sur la vitesse des réactions en milieu gazeux ou liquide *. Etant donné que la vitesse globale selon laquelle a lieu un processus homogène coïncide en général avec la vitesse de la réaction chimique, les lois établies pour cette dernière demeurent valables pour les réactions se produisant dans un système physiquement uniforme (gazeux ou liquide).

Du point de vue cinétique, les réactions chimiques peuvent être classées soit d'après leur *molécularité*, c'est-à-dire d'après le nombre de molécules entrant simultanément dans un acte élémentaire de transformation, soit selon l'ordre de l'équation pour la vitesse de réaction, c'est-à-dire suivant l'ordre d'une réaction déterminé par l'équation cinétique de cette réaction. L'ordre dans lequel se fait une réaction est représenté par la *somme des exposants de puissance de l'équation cinétique de la réaction*. Le plus souvent l'ordre dans lequel se fait une réaction ne coïncide pas avec sa molécularité et, par suite, l'équation stœchiométrique de la réaction ne donne pas une image réelle du mécanisme suivant lequel se poursuit une réaction passant par une suite de stades successifs.

En ce qui concerne la molécularité on distingue les réactions *mono-, bi- et trimoléculaires*; quant à l'ordre dans lequel elles se poursuivent, on distingue les réactions *du premier, du deuxième, du troisième ordre et d'ordre fractionnaire*.

Influence du degré de concentration des corps réagissants. La loi essentielle de la cinétique chimique montrant l'influence de la vitesse de réaction en fonction du degré de concentration des corps en réaction est connue sous le nom de *la loi d'action de masse*. Voyons quelques unes de ses applications.

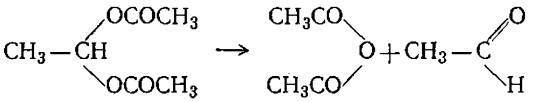
1) Parmi les réactions *monomoléculaires*, nous distinguerons :

---

* Les lois essentielles d'équilibre des réactions chimiques sont étudiées dans le chapitre IV.

a) réactions de regroupement intramoléculaire $A \rightarrow D$ (réaction d'isomérisation, d'inversion) et b) réactions de décomposition: $A \rightarrow D + D'$.

Comme exemples, citons la décomposition de l'azométhane $CH_3N_2CH_3 \rightarrow C_2H_6 + N_2$, le cracking de l'éthane $C_2H_6 \rightarrow C_2H_4 + H_2$, la décomposition de l'éthylène-diacétate



la décomposition de l'oxyde mixte d'éthyle et de méthyle $CH_3OC_2H_5 \rightarrow 2HC_4 + CO$, etc.

2) Réactions bimoléculaires, dans lesquelles la réaction fondamentale résulte de la rencontre de 2 molécules identiques ($2A$) ou de 2 molécules différentes ($A + B$) des corps réagissants. Les réactions bimoléculaires se subdivisent à leur tour en:

a) réactions d'addition:

$$A + A \rightarrow AA$$
$$A + B \rightarrow AB$$

et réactions de décomposition $2A \rightarrow D + D'$;

b) réactions de substitution ou d'échange

$$A + BB' \rightarrow AB + B';$$

c) réactions de double échange (ou de double substitution)

$$AA' + BB' \rightarrow AB + A'B'.$$

Parmi les réactions bimoléculaires d'addition on peut citer: l'addition d'un atome ou d'un radical à une molécule d'un corps non saturé, association de molécules saturées, etc... Par exemple:

$$C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6$$
$$H_2 + J_2 \rightarrow 2HJ.$$

Comme exemple de réactions d'association citons les réactions entre les oxydes d'azote:

$$NO_2 + NO_2 \rightarrow N_2O_4 \quad \text{ou} \quad NO_2 + NO \rightarrow N_2O_3,$$

la réaction entre les diènes et les aldéhydes ou les oléfines, ou encore entre les halogénures d'hydrogène et les oléfines.

Parmi les réactions de décomposition:
la décomposition du peroxyde d'azote: $2NO_2 \rightarrow 2NO + O_2$ de l'oxyde de chlore: $2Cl_2O \rightarrow 2Cl_2 + O_2$, etc.

Un grand nombre de réactions entre les atomes ou les radicaux avec les différentes molécules appartient aux réactions de substitution ou d'échange, en particulier les réactions d'échange isotopique $H + DCl \rightarrow HCl + D$ ou $J' + CH_3J \rightarrow J'CH_3 + J$; réactions entre des radicaux $C_2H_5 + C_2H_5 \rightarrow C_2H_6 + C_2H_4$, entre des molécules $NO + N_2O \rightarrow NO_2 + N_2$ ou encore $NO_2 + CO \rightarrow NO + CO_2$, etc.

Ce qui est tout à fait spécial pour les réactions de double échange c'est le fait que le nombre de molécules complexes avant et après la réaction reste le même.

C'est le cas, par exemple, pour les réactions d'hydrolyse:

$$C_2H_5OSO_2OH + H_2O \longrightarrow C_2H_5OH + H_2SO_4.$$

3) Réactions trimoléculaires, au cours desquelles il y a interaction entre trois molécules ; à ce type de réaction appartiennent les réactions d'addition, d'échange (échange entre isotopes), de recombinaison:

$$3A \longrightarrow D$$
$$2A + B \longrightarrow D + D' \ldots$$
$$A + A' + B \longrightarrow D + D' \ldots$$

Exemple : réaction entre le chlorure ferrique et le chlorure stanneux en solution aqueuse :

$$2FeCl_3 + SnCl_2 \longrightarrow 2FeCl_2 + SnCl_4.$$

Remarquons qu'en pratique, surtout en phase gazeuse, la rencontre entre 3 molécules se fait très rarement.

A chaque type de réaction que nous venons de signaler correspond une équation cinétique bien déterminée reliant la concentration des réactifs avec le temps. Tandis que l'ordre de ces réactions ne coïncide avec leur molécularité que dans le cas de réactions simples, se faisant dans un seul sens et en une seule étape.

Passons en revue quelques unes des équations cinétiques. Tout d'abord la vitesse de réactions irréversibles du premier ordre, allant pratiquement jusqu'à la fin, est proportionnelle à la concentration des corps réagissants. Désignons par a, a', b, b' les concentrations initiales des corps A, A', B, B', par x la quantité des corps qui ont réagi dans le temps τ (en minutes ou en secondes) depuis le commencement de la réaction et par k la constante de la vitesse de réaction. La vitesse de réaction sera :

$$u = \frac{dx}{d\tau} = k(a - x) \tag{57}$$

ou, après intégration :

$$k = \frac{2,3}{\tau} \lg \left(\frac{a}{a - x} \right). \tag{58}$$

Pour une réaction donnée à température constante le coefficient de proportionnalité k est aussi une valeur constante, autrement dit ne dépend pas de la concentration initiale des corps réagissants. D'après l'équation (58) la valeur de la constante de la vitesse de réaction ne dépend pas de l'unité de mesure choisie pour les valeurs de a et de x, mais dépend uniquement de l'unité de temps. Si, par exemple, le temps est exprimé en seconde, la valeur de k sera en s^{-1}.

Comme exemple de réaction monomoléculaire de premier ordre citons la décomposition des vapeurs d'éthers-oxydes:

$$CH_3-O-CH_3 \longrightarrow CH_4+H_2+CO.$$

La désagrégation radioactive, le passage d'un isomère en un autre, la décomposition de l'azométhane

$$\begin{matrix} N-CH_3 \\ \| \\ N-CH_3 \end{matrix} \longrightarrow C_2H_6+N_2$$

appartiennent également au type de réactions de premier ordre.

Il en est de même pour plusieurs réactions de désagrégation et d'isomérisation de molécules complexes dans les gaz et les solutions, ainsi que pour certaines réactions bimoléculaires dans les solutions, (réactions d'hydrolyse, de tautomérie céto-énolique, etc...), les réactions de cracking d'hydrocarbures individuels et de certains distillats de pétrole.

Pour les réactions appartenant au deuxième ordre, la vitesse de réaction est proportionnelle au produit des concentrations des corps en réaction:

$$u=\frac{dx}{d\tau}=k\,(a-x)\,(b-x) \tag{59}$$

d'où

$$k=\frac{2{,}3}{\tau\,(a-b)}\,\lg\frac{a\,(b-x)}{b\,(a-x)}\,. \tag{60}$$

Dans le cas où les concentrations initiales sont égales, $a = b$ (la quantité des corps réagissants étant équimoléculaire) les équations (59) et (60) deviennent:

$$u=\frac{dx}{d\tau}=k\,(a-x)^2 \tag{61}$$

et la valeur de k:

$$k=\frac{1}{\tau}\cdot\frac{x}{a\,(a-x)} \tag{62}$$

ou

$$k\tau=\frac{1}{a-x}-\frac{1}{a} \tag{63}$$

Par conséquent, pour calculer la valeur de la constante de la vitesse de réaction connaissant les concentrations initiales, il suffit de déterminer la quantité x des corps qui ont réagi dans un temps donné τ. Et réciproquement, connaissant k nous pouvons déterminer la quantité de produits qui ont réagi pendant un temps donné τ.

L'unité dans laquelle est exprimée la valeur de k dépend de celle choisie pour exprimer les concentrations. Par exemple, si les concentrations sont en concentrations moléculaires par litre ou mol/l, la valeur de k sera exprimée en l/mol s.

Comme réactions appartenant au type de d e u x i è m e o r d r e, nous pouvons citer les réactions entre molécules simples en milieu gazeux :

$$C_2H_4 + H_2 \longrightarrow C_2H_6 ;$$

la préparation et la saponification d'esters en solution (réactions bimoléculaires de deuxième ordre) :

$$CH_3COOH + C_2H_5OH \longrightarrow CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

$$RCOOR' + NaOH \longrightarrow RCOONa + R'OH ;$$

l'oxydation du formaldéhyde par l'eau oxygénée, l'action du brome sur les acides gras, la transformation des amines de la série aromatique en composés diazoïques, etc...

Quant à la vitesse de réactions appartenant au t r o i s i è m e o r d r e, elle est également proportionnelle au produit des concentrations de trois corps réagissants, et ces concentrations peuvent être égales entre elles $a = b = b'$ ou inégales. Dans le premier cas, la vitesse sera :

$$u = \frac{dx}{d\tau} = k(a-x)^3, \tag{64}$$

$$k = \frac{1}{2\tau}\left[\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2}\right]. \tag{65}$$

Dans le deuxième cas, où $a = b' \neq b$ la valeur de u sera :

$$u = \frac{dx}{d\tau} = k(a-x)^2(b-x) \tag{66}$$

et k aura pour valeur :

$$k = \frac{1}{\tau(b-a)^2}\left[\frac{(b-a)x}{(a-x)a} + 2{,}3 \lg \frac{(a-x)b}{(b-x)a}\right] \tag{67}$$

exprimée en $l^2/mol^2 \cdot s$

Etant donné que la vitesse des réactions de troisième ordre est généralement faible, ces réactions présentent peu d'intérêt pour l'industrie. Comme exemple de ces réactions on peut signaler l'oxydation de l'oxyde azotique : $2\,NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$, les réactions entre l'oxyde azotique et l'hydrogène, le chlore et le brome.

Dans l'industrie, on se trouve le plus souvent en présence de réactions complexes (réactions réversibles, parallèles, successives) dont le mécanisme est basé sur l'indépendance entre les différentes étapes successives de la réaction, mais obéissant chacune à la loi d'action de masse. A la fin, le changement total du système est constitué des changements partiels apportés par chacune des réactions indépendantes ; quant à l'ordre global de la réaction, il est souvent fractionnaire.

La vitesse de réaction est un facteur très important dans la pratique industrielle. En effet, connaissant cette vitesse, on peut déterminer à l'avance toutes les possibilités qui peuvent être réalisées dans

l'industrie, le rendement d'une installation en fonction ou en projet, etc...

D'après les divers éléments figurant dans les équations de vitesse de réactions homogènes, on peut déterminer ceux dont l'action est décisive pour augmenter l'activité de la réaction dans les milieux liquides et gazeux. C'est ainsi que la vitesse d'une réaction dépend essentiellement de la concentration des corps réagissants possédant le plus grand nombre de molécules. D'ailleurs cette vitesse augmentera avec la concentration plus rapidement (dans les réactions à molécules multiples), que dans les réactions à ordre intérieur.

Pour les systèmes homogènes l'accroissement de la concentration des corps réagissants est obtenu:

a) p o u r l e s g a z — par compression, liquéfaction, concentration et dissolution de la phase gazeuse dans un liquide, et la réaction se passe en milieu liquide (en solution).

b) p o u r l e s l i q u i d e s — par évaporation, congélation, ce qui permet d'obtenir des solutions plus concentrées, ou bien par addition dans la solution de quantités supplémentaires de corps réagissants (c'est le cas, en particulier, pour la circulation de faibles solutions).

Influence des facteurs température, pression et brassage sur la vitesse de réaction. Sous l'effet d'une élévation de température, la vitesse de réaction augmente. Par exemple, à la température de 300°C et en l'absence de catalyseur l'oxydation de l'hydrogène ne s'effectue pas, alors qu'en élevant la température jusqu'à 600 °C la réaction a lieu immédiatement avec explosion.

Nous savons déjà que d'après la loi de Van't Hoff, une élévation de température de 10° C dans un intervalle de températures pas trop étendu, augmente de deux à quatre fois la valeur de la constante de la vitesse de réaction (tableau 3).

Cependant la valeur précise de la constante de la vitesse de réaction en milieu gazeux ou en milieu liquide nous est donnée par l'équation d'Arrhénius:

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}}. \qquad (68)$$

D'autre part, sous l'effet d'une élévation de température il se produit un accroissement de la vitesse de réaction ainsi que de la réaction inverse (parfois aussi de la réaction parallèle ou bien déclenche des réactions secondaires), d'où équilibre de la réaction et son faible rendement en produit. Il est donc nécessaire d'établir des conditions telles que pour une grande vitesse de réaction directe la constante d'équilibre soit suffisamment élevée.

Nous savons déjà que l a p r e s s i o n a pour effet d'augmenter la vitesse de réaction aussi bien directe qu'indirecte et ceci proportionnellement au nombre de molécules des corps réagissants. Autrement dit, cette influence ne se manifeste pas directement sur la vitesse de

Tableau 3

Vitesse de réaction en fonction de la température

Réactions	Phase	Intervalle de température en °C	$\frac{K_t}{K_t}$ + 10°C
$H_2 + J_2 \rightarrow 2HJ$	gazeuse	283-393	2,5
$CH_3N = NCH_3 \rightarrow C_2H_6 + N_2$	»	290-330	1,9
$2N_2O_5 \rightarrow 2N_2O_4 + O_2$	»	0-65	3,8
$CH_3COOC_2H_5 + NaOH \rightarrow$ $\rightarrow C_2H_5OH + CH_3COONa$	solution aqueuse	10-45	1,9
$C_2H_5ONa + CH_3J \rightarrow NaJ +$ $+ CH_3OC_2H_5$	solution alcoolique	10-40	3,34
$KClO_3 + 6FeSO_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow$ $\rightarrow KCl + 3Fe_2(SO_4)_3 + 3H_2O$	solution	10-32	2,4

réaction elle même, mais en augmentant la valeur des concentrations des corps réagissants, ce qui a lieu surtout pour les réactions en phase gazeuse.

Par ailleurs, sous des pressions maxima, la vitesse de réaction entre corps monomoléculaires en phase gazeuse ne dépend plus de la pression. Par contre, sous l'effet des pressions inférieures à la pression limite déterminée, la constante de la vitesse de réaction, entre corps monomoléculaires, a tendance à diminuer ; ceci s'explique par le changement de l'ordre de la dite réaction du premier au deuxième. Dans le cas où la pression est suffisamment grande, la réaction se passe suivant le premier ordre. C'est ainsi que la vitesse du cracking thermique est fortement accrue si on élève simultanément la température et la pression.

Pour les réactions homogènes en phase gazeuse, l'effet du b r a s s a g e sur la vitesse de réaction est, pour ainsi dire, pratiquement nul, puisque, aux conditions ordinaires et sans utilisation de brassage, chacune des molécules de gaz en présence subit 10^{10} chocs par seconde. Mais en milieu liquide (solution) toute réaction instantanée est déterminée par la vitesse avec laquelle les corps réagissants sont mis en contact les uns avec les autres et dans ce cas l'opération du brassage permet d'augmenter la vitesse de réaction (réaction d'effet électrostatique et de neutralisation des charges du type $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$).

CHAPITRE VI

PROCESSUS HÉTÉROGÈNES

1. Caractéristiques technico-chimiques des réactions hétérogènes

Dans les systèmes hétérogènes composés de deux ou de plusieurs phases, les corps réagissants se trouvent dans des phases différentes et le passage d'un corps d'une phase dans l'autre ne peut se faire qu'en passant à travers la surface de séparation des phases différentes. Si, dans un système hétérogène il n'y a pas de réaction chimique entre les corps en présence, ces derniers ne font que passer d'une phase dans l'autre. Alors que dans le cas d'une réaction chimique entre les corps se trouvant dans des phases différentes, celle-ci se fait soit sur la surface de séparation de deux phases, soit à l'intérieur de l'une d'elles, en outre chacune de ces réactions est précédée d'une diffusion ou d'un passage des corps à travers l'interphase.

Ainsi que nous l'avons déjà signalé, la plupart des procédés chimiques industriels appartiennent à des systèmes hétérogènes. Etant donné leur grande diversité, leur classification est rendue assez difficile. Cependant comme il a été indiqué ci-dessus, le mieux c'est de les classer d'après l'état de phase des corps réagissants. On peut encore considérer les processus non seulement du point de vue de l'état des phases en présence, mais également du point de vue de leur état physique et physico-chimique qui prévoit, tout au plus, un simple changement de phase (par exemple, distillation, fusion, séchage), ainsi que purement chimique, autrement dit selon les réactions chimiques qui ont lieu au moment du passage d'une phase dans l'autre. En nous basant donc sur ces principes généraux, nous allons essayer de donner un aperçu sur les caractéristiques essentielles des principaux types des processus hétérogènes et sur leurs applications industrielles.

Processus entre corps gazeux et corps liquides (G — L). A ce type appartiennent les processus d'absorption de gaz par les liquides et son opposé — la désabsorption des gaz des liquides absorbeurs, l'évaporation et la condensation des vapeurs,

la distillation et la rectification des liquides, la pyrolyse des liquides suivie de l'évaporation des produits formés, l'association de molécules de gaz avec formation de liquides, la polymérisation en phase gazeuse avec formation de polymères liquides, etc...

P r o c e s s u s d'a b s o r p t i o n qui consiste en une absorption de gaz (purs ou d'un mélange de gaz différents) par un liquide et formation d'une solution. Ce phénomène a lieu toutes les fois qu'il y a contact direct entre un liquide et un gaz, les molécules gazeuses diffusant dans le liquide, et est souvent accompagné dans la phase liquide de réactions chimiques entre les corps en présence. Dans ce cas le processus est dit processus par c h i m i s o r p t i o n.

Les processus par absorption et chimisorption sont très courants dans la pratique industrielle, en particulier dans la préparation des acides sulfurique, chlorhydrique, nitrique, phosphorique, de l'ammoniac, de la soude, au cours du traitement du gaz de cokerie et du gaz provenant de la transformation des produits du pétrole, de l'épuration de gaz industriels (gaz de coke, gaz issus du pétrole, de gazogène, etc.), dans la synthèse de produits organiques (séparation d'hydrocarbures gazeux, préparation du formaldéhyde, du divinyle, de l'acétylène à partir du méthane, etc.), dans l'industrie de la cellulose, au cours de la concentration de gaz, etc... Quant au processus par chimisorption, il joue un rôle important dans la synthèse de corps en phase liquide: synthèse directe de l'acide azotique par chimisorption de l'oxygène par la solution de peroxyde d'azote N_2O_4 dans l'acide azotique sous pression; les processus d'oxosynthèse sont également le résultat de la chimisorption de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone par les oléfines liquides avec formation d'aldéhydes et de cétones.

L a d é s o r p t i o n est un phénomène contraire de l'absorption consistant en un d é g a g e m e n t d e g a z d i s s o u s d a n s u n l i q u i d e. Dans l'industrie cette opération est connue également sous le nom de d i s t i l l a t i o n. Au cours de la distillation le départ de corps dissous dans les liquides se fait soit par chauffage direct du liquide, soit sous l'influence d'un courant d'un gaz inerte ou de vapeurs d'eau. Ce départ est rendu possible par le fait que la pression du corps dissous dans le liquide devient supérieure à sa pression partielle dans la phase gazeuse, de plus il subit une transformation contraire à celle qui a eu lieu au moment de l'absorption, c'est-à-dire qu'il s'échappe du liquide.

Le phénomène de désorption est aussi largement employé dans l'industrie que l'absorption, puisque cette dernière est utilisée en même temps que la désorption pour obtenir à l'état pur un corps gazeux absorbé par un liquide, ainsi que pour régénérer le liquide absorbeur. Comme exemple on peut citer l'extraction du benzène et de ses homologues du gaz de cokerie absorbés préalablement par des huiles d'absorption avec distillation subséquente de composés aromatiques et régénération de l'huile d'absorption. Par contre, dans le cas où la solution obtenue par absorption constitue un produit industriel fini (tels

que acides, eau ammoniacale, formol, etc), aucune distillation ultérieure n'est plus alors nécessaire.

Les procédés par désorption sont utilisés au même titre que les procédés d'absorption pour la préparation de la soude, la synthèse de produits organiques, au cours du traitement chimique des combustibles solides et liquides, de fractionnement et d'épuration de mélanges gazeux, de concentration de gaz, etc...

Evaporation. En technologie chimique on appelle évaporation le phénomène par lequel un solvant est régénéré d'une solution. Ce phénomène porte également le nom de concentration lorsqu'il s'agit d'évaporer l'eau des acides minéraux et des alcalis. Pour augmenter la concentration d'une solution constituée d'un solvant volatil et d'une substance dissoute non volatile, on la soumet à une évaporation. Le plus souvent la concentration est obtenue en chauffant la solution sous vide de façon à diminuer la tension des vapeurs du solvant.

Condensation — opération inverse de l'évaporation; elle consiste en un passage à l'état liquide soit par refroidissement, soit par compression de vapeurs ou de gaz. Lorsqu'il s'agit de condenser des gaz par refroidissement modéré ou profond le phénomène porte le nom de liquéfaction des gaz.

L'application industrielle de ce procédé est multiple: extraction du goudron à partir des gaz de cokerie, et ceux de semi-cokerie au cours de traitements des combustibles solides, préparation du phosphore, d'alcools, de l'ammoniac, fractionnement des gaz de cokerie, des gaz de cracking du pétrole, du méthane par la méthode de réfrigération et de condensation fractionnée; préparation de l'azote et de l'oxygène par refroidissement poussé de l'air atmosphérique; séparation de la vapeur d'eau contenue dans les gaz, etc...

Distillation des mélanges liquides. La distillation et la rectification représentent chacune un procédé plus complexe qui n'est rien d'autre qu'une suite de combinaisons diverses d'évaporation et de condensation.

Distillation proprement dite — est un procédé de séparation simple qui consiste a séparer un mélange de substances liquides volatiles en diverses fractions par évaporation à l'aide de chauffage et condensation ultérieure des vapeurs formées.

Quant à la rectification, c'est un procédé plus perfectionné tout en étant plus simple, de séparation de mélanges liquides au moyen de la distillation, consistant en une suite alternative d'évaporations de liquides et de condensations de leurs vapeurs sous l'effet d'une part, d'un courant ascendant constitué de vapeurs qui se forment dans la colonne de rectification, et d'autre part, d'un contre-courant descendant constitué de liquides ou flegme.

La distillation et la rectification sont des procédés couramment utilisés dans l'industrie chimique, en particulier pour la distillation et le cracking du pétrole et des produits du pétrole, dans la synthèse des substances organiques (préparation d'alcools, de l'urée, d'acides carboxyliques, de l'acrylonitrile, d'ésters, du butadiène, du styrène, etc.), pour la préparation de l'azote et de l'oxygène à partir de l'air liquide par séparation de ses constituants, pour la concentration de l'acide nitrique, etc...

Les procédés par pyrolyse, association et polymérisation sont examinés en détail dans le chapitre V.

D'ailleurs les procédés par pyrolyse et, en particulier, le cracking sont souvent associés à l'opération de la rectification.

En outre, la pyrolyse et le cracking des substances liquides ont lieu généralement non seulement entre phases liquides et gazeuses, mais également entre phases solides; en effet, au cours de ces opérations il se forme toujours un peu de noir de fumée et de coke.

La polymérisation en phase gazeuse avec formation de polymères liquides à poids moléculaires bas est peu utilisée en pratique. Comme exemple de ce procédé on peut cependant citer la préparation de demi-produits, organiques liquides par polymérisation coupée d'oléfines gazeuses. Les demi-produits ainsi obtenus servent de matières premières à la fabrication de résines synthétiques, de matières plastifiantes, de détergents, d'huiles de graissage, de l'essence polymère.

Parmi les procédés les plus typiques utilisant les réactions entre les substances gazeuses et solides (G — S), on doit mentionner le procédé d'adsorption de gaz par les substances solides, et son inverse — la désorption de gaz adsorbés, les réactions entre gaz en présence d'un catalyseur solide, la sublimation et la condensation de vapeurs des corps solides, la pyrolyse des combustibles solides, les différentes méthodes de cuisson de matériaux solides.

L'adsorption est, de même que l'absorption, un cas particulier d'un phénomène plus général de sorption, c'est-à-dire d'absorption de gaz, de vapeurs ou de substances dissoutes dans une solution par des substances solides ou liquides appelées sorbents. Par conséquent, l'adsorption est un procédé par lequel des substances gazeuses ou dissoutes dans un liquide sont retenues (adsorbées) par la surface d'un corps solide se trouvant en contact avec ces substances gazeuses ou dissoutes. Le phénomène d'adsorption dépend étroitement de divers facteurs superficiels: surface spécifique du corps adsorbeur, tension superficielle existant entre ce corps et la phase gazeuse (ou la phase liquide), orientation des molécules à la surface du corps adsorbeur, etc...

L'adsorption est un procédé courant dans l'industrie chimique. Il est pratiqué pour adsorber, en vue d'une utilisation nouvelle, les vapeurs de solvants volatils coûteux (récupération des solvants) pour éli-

miner les impuretés contenues dans un gaz, par exemple, purification de gaz des composés sulfureux par passage sur du charbon actif, élimination de l'air des substances toxiques (application à la défense chimique), séparation de mélanges complexes gazeux en ses éléments constituants, etc. De même que l'absorption, le procédé d'adsorption de gaz et de vapeurs est utilisé dans l'industrie en combinaison avec la désadsorption pour régénérer la substance adsorbante et obtenir le gaz absorbé à l'état pur.

L'adsorption de gaz par les corps solides est d'importance dans le cas de processus hétérogènes catalytiques dont elle constitue l'étape préliminaire. Tandis que la désorption du produit en réaction de la surface du catalyseur solide est la dernière étape dans la réaction catalytique.

On appelle s u b l i m a t i o n l'é v a p o r a t i o n d e s u b s t a n c e s s o l i d e s s o u s l'e f f e t d e l a c h a l e u r, autrement dit le passage direct de la substance de l'état cristallin en vapeur sans passer par l'état de fusion. Dans les procédés industriels la sublimation est souvent suivie de condensation des vapeurs sous forme de cristaux. L'application la plus typique de ce phénomène physique est la préparation de métaux à partir des minerais, ou encore la purification de corps solides ayant une température de vaporisation peu élevée. C'est ainsi que l'on extrait l'iode pharmaceutique, le naphtalène et ses dérivés, l'anhydride phtalique. Par sublimation également le soufre est extrait de son minerai et ensuite purifié, le phosphore des minerais phosphatés.

L'opération de la p y r o l y s e d e s c o m b u s t i b l e s s o l i d e s est identique à celle des combustibles liquides. Par dégradation des macromolécules du combustible solide il se forme une phase solide (coke, charbon) enrichie en carbone, et une phase gazeuse renfermant des hydrocarbures volatils. Au cours de cette transformation la phase gazeuse est le siège de réactions chimiques complexes donnant naissance à des corps nouveaux. Parmi les procédés de pyrolyse celle de la houille avec formation de coke est à la base de nombreuses branches d'industrie. On doit signaler également le procédé par demi-cokéfaction de la houille et la distillation sèche du bois.

On désigne sous le nom de g r i l l a g e un grand nombre de réactions chimiques entre corps solides et gazeux se produisant à haute température. Parmi lesquelles la sublimation, la pyrolyse, la dissociation, la calcination en combinaison avec les réactions chimiques diverses constituent les procédés les plus courants. Les réactions peuvent se passer au sein soit de la phase solide, soit entre les corps des phases solide et gazeuse, soit de la phase gazeuse. Pendant le grillage la phase solide bien souvent passe partiellement à l'état de fusion et cette nouvelle phase liquide formée réagit à son tour avec les autres phases en présence.

Au cours du traitement thermique les corps solides subissent une dissociation profonde, dite d i s s o c i a t i o n t h e r m i q u e

avec apparition de molécules chimiques plus simples. En outre, cette dissociation est généralement accompagnée de la formation de substances gazeuses, telles que gaz carbonique, anhydride sulfureux, vapeurs d'eau. Une des formes courantes de dissociation lors du grillage est la c a l c i n a t i o n qui consiste en une élimination d'eau de constitution (eau liée sous forme d'hydrate) ou de gaz carbonique. Comme exemple, citons la calcination de la pierre à chaux et de carbonates pour la préparation de la chaux, de la soude et du carbure de calcium ; calcination du bicarbonate de sodium pour la préparation de la soude calcinée ; la deshydratation de la mirabilite (minerai de formule $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$) qui donne du sulfate de sodium anhydre. D'ailleurs la calcination constitue une des premières opérations par lesquelles débutent les réactions chimiques plus compliquées accompagnant le grillage de minerais et de certains mélanges de solides appelés l i t d e f u s i o n, dans la préparation de sels et de silicates, en métallurgie.

Dans la calcination de corps solides, la phase gazeuse est constituée soit de substances gazeuses issues de sublimation de ces corps sous l'effet de la chaleur, soit que la calcination elle-même se fait dans une atmosphère contenant déjà un mélange d'oxygène, d'oxyde de carbone, de chlore, etc... En d'autres termes, dans les processus de pyrolyse et de grillage de corps solides, la phase gazeuse représente non seulement une substance réagissante, mais également une substance porteuse de chaleur (cas de procédés par semi-cokéfaction, calcination), ou bien, au contraire, une substance refroidissant les produits provenant de la calcination (calcination des sulfures dans la préparation de l'acide sulfurique et en métallurgie des métaux non ferreux, gazéification de combustibles, préparation de matériaux silicates).

Selon la composition chimique du gaz injecté dans l'enceinte où se fait le grillage, les réactions entre les phases gaz et solides sont différentes. On distinguera donc les grillages o x y d a n t s, r é d u c t e u r s et c h l o r u r a n t s.

Parmi les premiers, la plus typique est la calcination de minerais sulfurés, base de la métallurgie des métaux non ferreux et de la préparation de l'acide sulfurique. Au contact avec l'oxygène de l'air des minerais sulfurés, les métaux s'oxydent avec formation d'oxydes, tandis que le soufre donne de l'anhydride sulfureux. Par contre, en cas de la gazéification d'un combustible solide, lorsque la fraction organique du combustible passe à l'état de carburant gazeux par suite d'une oxydation incomplète par l'oxygène de l'air ou par les vapeurs d'eau, dans ce cas, on obtient des substances gazeuses servant de matières premières pour la synthèse de divers produits ou de carburants sans cendres.

Comme exemple de g r i l l a g e r é d u c t e u r on peut citer la calcination dans les hauts fourneaux du minerai de fer qui donne de la fonte. Dans la charge introduite dans un tel haut fourneau, et qui est constituée de minerai, de cokerie et de fondants une réduction des

oxydes de fer par l'oxyde de carbone a lieu grâce à une haute température, l'oxyde de carbone provenant de la réaction entre l'oxygène de l'air et le coke.

Les réactions entre phases liquides et solides (L — S) sont à la base d'un grand nombre de procédés chimiques industriels. Par exemple, l'adsorption de substances dissoutes dans un liquide par des corps adsorbeurs solides et leur désadsorption, la dissolution de substances solides dans un liquide et leur recristallisation de ces solutions ; l'extraction et la lixiviation sont des cas particuliers du phénomène de dissolution ; la fusion de corps solides et leur recristallisation de ces masses fondues ; la polymérisation en milieu de monomères liquides avec formation de polymères solides ; la polycondensation en phase liquide avec formation de corps solides à poids moléculaire élevé ; la coagulation en milieu colloïdal ; la dispension de particules solides dans des liquides.

La technique de l'adsorption de substances dissoutes par des adsorbants solides est utilisée, en particulier, pour éliminer les impuretés qui peuvent se trouver dans des solutions, pour extraire des substances dissoutes présentant un intérêt industriel. Un procédé courant d'adsorption est l'adsorption sur du charbon actif, sur de l'argile, etc..., utilisé pour la purification des produits du pétrole et des huiles de graissage, éclaircissement des solutions (des sirops de sucre, par exemple), l'extraction de l'iode des eaux provenant des puits de sondage, la séparation par fractionnement de demi-produits pharmaceutiques dissous, de vitamines, de produits alimentaires à partir de mélanges complexes. De ce point de vue, il faut signaler la grande importance que présente pour l'industrie la technique d'échange par ions à l'aide de résines à poids moléculaire élevé, en particulier pour l'adoucissement des eaux par échange cationique, pour l'extraction des solutions et des pulpes de métaux rares (par exemple, de l'uranium), ainsi que pour éliminer les impuretés pouvant se trouver dans le formol, les alcools, les sucres, les vitamines, les vins, etc... L'opération de l'adsorption est généralement suivie de la désorption des produits adsorbés qui sont ainsi obtenus à l'état pur, et la régénération du corps adsorbeur.

Le phénomène de dissolution des substances solides dans un liquide peut être soit physique, soit chimique. Dans le premier cas, il y a seulement destruction temporaire du réseau cristallin et recristallisation ultérieure possible, autrement dit le phénomène est réversible. C'est la technique de la préparation de sels minéraux et d'engrais. D'ailleurs la différence de solubilité de ces divers sels est souvent utilisée pour les séparer les uns des autres, c'est le cas de la préparation du chlorure de potassium à partir de la sylvinite et de la carnallite, du sulfate de cuivre, etc...

Quant à la dissolution chimique, c'est un phénomène irréversible. En effet, dans ce cas il se produit des réactions entre les corps en solution qui modifient totalement la nature et les propriétés des corps dis-

sous, de sorte que la recristallisation première de la solution n'est plus guère possible.

Comme exemple de dissolution chimique citons la dissolution des métaux par les acides dans l'opération du décapage des surfaces métalliques (traitement des métaux, galvanostégie, zincographie), préparation de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ à partir de déchets de cuivre, du $ZnSO_4$ à partir de déchets de zinc et du lithopone.

Cependant, parmi les dissolutions chimiques de substances solides ce sont les dissolutions sélectives qui ont trouvé la plus large application dans l'industrie, en particulier pour les phénomènes d'extraction et de lixiviation. L'extraction consiste à traiter un mélange de solides ou de liquides par des solvants qui attaquent ces substances en proportions différentes permettant ainsi de les séparer les uns des autres. Les substances solides sont dissoutes par différents solvants tant organiques (essence, kérosène, tétrachlorure de carbone, alcools, tributylphosphate) que minéraux : acides, alcalis et eau. Pour obtenir une bonne séparation des substances traitées le solvant choisi doit dissoudre uniquement les substances à séparer sans avoir d'action dissolvante marquée sur les autres composants du mélange.

L'extraction de substances d'un mélange de solides par lixiviation est communémment employée en hydrométallurgie, c'est-à-dire l'extraction, par voie humide, de métaux purs des minerais, des concentrés de minerai, ainsi que des déchets qui en renferment toujours une certaine quantité ; comme exemple, citons l'extraction de l'uranium à partir de produits de fission dans une pile atomique. La technique d'extraction est également utilisée dans les industries alimentaires, pharmaceutiques, etc... Dans l'opération de la lixiviation la substance dissolvante est souvent l'eau ou les eaux basiques de réstitution dites lessives. Par exemple, lixiviation du chlorure de potassium à partir des sylvinites, de la soude caustique à partir des agglomérés de ferrite de sodium, des sulfures de sodium et de baryum à partir de leurs masses fondues, de l'aluminate de sodium dans la préparation de l'alumine par la méthode de l'agglomération.

Dans l'industrie les procédés de dissolution, d'extraction et de lixiviation sont le plus souvent suivis de l'apparition de cristaux des produits dissous, de leurs hydrates ou encore de nouveaux produits nés des réactions chimiques qui ont eu lieu dans la solution.

La cristallisation est un moyen pour séparer des substances dissoutes dans une solution, ainsi que pour les obtenir à l'état absolument pur. En effet, dans une solution contenant des substances solides dissoutes la cristallisation apparaît lorsque la solution devient saturée. Or l'état de saturation d'une solution peut être atteint par différents procédés, et, selon ces procédés, on distinguera plusieurs types de cristallisation. La cristallisation polythermique, obtenue par refroidissement d'une solution saturée ; ceci est appliqué pour les corps dont la solubilité est plus forte à température élevée. La cristallisation isothermique, dans laquelle l'évaporation de l'eau

de la solution est atteinte à température constante ; c'est le cas des substances dont le degré de solubilité est indépendant de la température. La cristallisation, dont la formation de cristaux est amorcée par introduction dans la solution de substances qui abaissent la solubilité de ce sel, est appelée cristallisation par relargage. Un autre moyen pour séparer les substances dissoutes c'est la précipitation, obtenue en introduisant dans la solution une substance qui détermine une précipitation. D'ailleurs, on peut considérer la précipitation comme une cristallisation, puisqu'il se forme une solution sursaturée d'une nouvelle phase solide. Pour purifier une substance, renfermant des impuretés, on procède par une série de recristallisations répétées. Cependant, ce procédé ne permet pas toujours d'obtenir un corps rigoureusement pur, du fait qu'à côté de la cristallisation principale il se forme souvent un coprécipité des impuretés.

Ce phénomène de coprécipitation se présente toutes les fois qu'il y a isomorphisme entre les substances réagissantes, apparition de cristaux mixtes par suite d'une adsorption des impuretés par le précipité. L'apparition dans une solution de cristaux est très caractéristique pour certains processus industriels, en particulier pour la préparation de sels et d'engrais minéraux, pour l'extraction de métaux par voie humide (hydrométallurgie), ainsi que pour la préparation de substances organiques : acides sulfonés, phénol, acide salicylique, certaines substances toxiques, naphtalène et ses dérivés, divers colorants, etc...

La technique de la fusion, suivie d'une cristallisation de la masse constituant une réaction physico-chimique, est particulière aux industries métallurgiques, du verre, d'électrothermie et de l'électrolyse des masses fondues.

La polymérisation en phase liquide se produit habituellement lorsqu'il y a réaction en chaîne, réaction excitée en présence de substances instables telles que les peroxydes. Remarquons que la formation à partir de liquides des polymères solides, élastiques ou vitreux ayant la même composition chimique que les monomères de départ rappelle de près la cristallisation.

Cette réaction de polymérisation en chaîne en milieu liquide de substances non saturées, est à la base de la préparation d'importants polymères solides à poids moléculaire élevé : caoutchouc synthétique, masses plastiques fibres synthétiques, résines d'échange ionique, à poids moléculaire élevé (les ionites).

On appelle polycondensation la méthode de synthèse à partir de substances à bas poids moléculaire ou substances monomères, de composés à poids moléculaire élevé ; ces réactions sont ordinairement suivies d'apparition de produits secondaires à bas poids moléculaire, tels que l'eau, le gaz carbonique, chlorhydrique, l'ammoniac. Du point de vue industriel, la polycondensation a la même importance que la polymérisation. Par ce procédé on prépare différents types de résines servant de base agglutinante à la production de matières plas-

tiques (phénoplastes, aminoplastes, etc...), demi-produits pour la fabrication aussi bien de fibres synthétiques douées d'une grande résistance mécanique, que de films d'emballage transparents et de vernis.

La coagulation est le phénomène par lequel, sous l'effet de forces moléculaires d'adhésion, les particules d'une substance augmentent de volume ; ceci a lieu aussi bien en milieu colloïdal qu'en milieu dispercé. Dans les solutions colloïdales, sous l'effet de la coagulation, il se produit soit un précipité floconneux, soit une prise en masse totale sous forme d'une masse gélatineuse. La coagulation peut être obtenue de différentes façons : en modifiant la composition du système, la température, par addition de substances coagulantes (par exemple, une solution d'électrolyte).

La coagulation a trouvé une application importante dans l'industrie du caoutchouc naturel et synthétique (coagulation des latex), des matières plastiques et des fibres synthétiques (réaction de polymérisation à l'état d'émulsion), dans la technique de la clarification des eaux, etc...

Parmi les réactions se faisant uniquement entre phases solides (S — S), on doit signaler l'agglomération des substances solides au cours de leur calcination, c'est-à-dire le phénomène, par lequel des substances solides, à l'état de poudre ou de poussière, sous l'effet d'une haute température, n'atteignant cependant pas celle de leur fusion, se transforment en substances dures à constitution poreuse.

Les réactions chimiques qui se passent au cours du chauffage d'un mélange de corps solides sous forme d'un lit de fusion peuvent avoir lieu aussi bien entre phases uniquement solides, qu'entre phases solides et un gaz, ou encore, entre phases solides et phases liquides, ces dernières prenant naissance au moment de la fusion des constituants du lit. Etant donné que les réactions qui s'opèrent uniquement entre corps solides, sans l'intervention de phases gazeuses ou liquides, ont une surface de contact très réduite et une faible vitesse de diffusion entre les phases solides, elles se produisent d'une manière excessivement lente et, de ce fait, ne présentent pour l'industrie aucun intérêt pratique.

C'est pourquoi, ces réactions entre phases uniquement solides, telles que frittage, agglomération, utilisées en particulier dans la métallurgie des poudres, dans la préparation de substances liantes, la céramique, les réfractaires, sont toujours menées en présence de phases liquide ou gazeuse.

Parmi les procédés technologiques se poursuivant entre deux ou plusieurs phases liquides (L — L), signalons l'extraction, procédé utilisé pour la séparation des mélanges liquides, l'émulsion et son opposé la désémulsion.

L'extraction consiste à traiter un mélange de liquides d'abord par une substance dissolvante sélective, autrement dit, n'agissant que sur

un seul des liquides tous les autres n'étant pas dissous par ce solvant. Ce procédé est à utiliser chaque fois que le mélange considéré se prête difficilement à la séparation par la rectification ordinaire du fait que les points d'ébullition des liquides en présence sont très voisins ou qu'ils forment un mélange qui distille de manière à ne pouvoir être séparé, ou encore, lorsque le mélange est peu stable à température élevée.

A l'heure actuelle, ce procédé est de plus en plus utilisé dans l'industrie chimique pour purifier les produits du pétrole, extraire le phénol des eaux résineuses usées au cours de la fabrication du coke et du semi-coke, tirer l'aniline de ses solutions aqueuses dans la fabrication de la fibre polyamide « caprone » pour extraire le caprolactame à l'aide de solvants, ainsi que pour le traitement par l'eau des liquides d'origine organique en vue d'éliminer des acides et des bases qui y sont contenus, dans la préparation de l'iode et du brome.

L'émulsion consiste à créer, à partir de deux liquides non miscibles, une émulsion, autrement dit, un système dans lequel l'un des liquides se trouve à l'état de dispersion dans l'autre sous forme de très fines gouttelettes.

Tandis que dans le phénomène de désémulsion, contraire à l'émulsion, les deux liquides, préalablement émulsionnés, se reséparent en deux couches bien distinctes non miscibles.

L'émulsion trouve son application dans les industries alimentaires, pharmaceutiques, des colorants, ainsi que dans la préparation par polymérisation en émulsion d'un grand nombre de polymères à poids moléculaire élevé.

Comme exemple industriel du procédé par désémulsion, citons la déshydratation du pétrole, qui consiste à détruire l'état d'émulsion en utilisant soit un champ électrique alternatif de haute tension, soit des ultra-sons.

D'après ce qui précède, nous voyons que la plupart des réactions chimiques industrielles se produisent entre plusieurs phases différentes. Par exemple: la préparation de la fonte et de l'acier où les réactions ont lieu entre les phases solides, liquides et gazeuses, la préparation de la soude par carbonation de la solution ammoniaco-saline où l'interaction des phases gazeuses et liquides donne naissance à une phase solide (bicarbonate de sodium), le refroidissement du gaz de cokerie donnant naissance à deux phases liquides (une résine et de l'eau), la pyrolyse d'hydrocarbures liquides avec formation d'un gaz et d'un dépôt solide.

Dans un système à plusieurs phases, la vitesse de la réaction est celle de deux des phases dont l'interaction est la plus lente. En outre, dans l'étude d'un tel système (système multiphase), on simplifie le plus souvent le calcul en ne tenant pas compte des facteurs ayant peu d'influence sur la marche générale de la réaction.

Nous savons déjà qu'au cours de l'évolution des systèmes hétérogènes à deux phases, les réactions qui ont lieu se présentent sous la forme d'un complexe de réactions physico-chimiques et chimiques. Par conséquent, dans ces systèmes les réactions y sont plus compliquées que dans les systèmes homogènes: en effet pour qu'une réaction ait lieu, il est indispensable que les corps réagissants se trouvant dans des phases différentes, soient amenés vers la zone de séparation des phases it qu'il y ait échange de masse entre les différentes phases, autrement dit, passage des masses d'une phase dans l'autre à travers l'interphase. C'est pourquoi la vitesse de réaction des systèmes hétérogènes * non catalytiques est toujours plus lente que celle des systèmes homogènes.

L'état d'équilibre et la cinétique des systèmes hétérogènes sont fonction d'un grand nombre de facteurs, c'est la raison pour laquelle l'étude quantitative de ces réactions est souvent assez compliquée. D'autant plus que ces réactions se faisant à la fois sous l'effet de phénomènes chimiques et physico-chimiques, l'on ne peut les considérer séparément. Cependant, malgré cette complexité et en vue d'obtenir des résultats quantitatifs, il est possible d'étudier les divers stades de la réaction isolément. Ceci permet de déterminer exactement comment évolue une réaction (par diffusion ou par voie cinétique), autrement dit, si c'est l'échange de masse entre les phases ou les réactions chimiques elles-mêmes qui limitent la vitesse globale du processus réactionnel. En outre, afin de simplifier encore les calculs, on peut négliger celui des stades d'évolution du système étudié qui a peu d'influence, à condition que les vitesses de diffusion et les vitesses de transformation chimique soient sans commensurabilité.

La plupart des processus technologiques hétérogènes n'ont rien à voir avec les réactions chimiques, étant uniquement d'ordre physico-chimique. C'est le cas, par exemple, du procédé par évaporation sans changement de composition, de la condensation, de la distillation, de la dissolution et de l'extraction non accompagnées d'aucune réaction chimique; la cristallisation, non suivie d'hydratation; l'absorption ordinaire et l'adsorption physique, l'émulsion. Les résultats quantitatifs de tous ces procédés sont basés sur les lois bien connues de la physico-chimie. De pareils processus sont étudiés dans le cours spécial traitant les procédés et les appareils de la technologie chimique industrielle.

Nous nous contenterons donc, dans ce qui va suivre, d'examiner plus en détail les lois relatives aux systèmes hétérogènes concernant leur état d'équilibre et leur cinétique. Ces lois sont très importantes pour la pratique, car elles nous indiquent la voie à suivre pour augmenter les rendements et activer les dites réactions.

---

* En présence de catalyseur les réactions hétérogènes évoluent avec une très grande vitesse: cas de réactions en phase gazeuse sur des catalyseurs solides. L'étude de ces réactions spéciales est faite dans le chapitre VIII.

2. Procédés pour augmenter le rendement d'équilibre dans les systèmes hétérogènes

Afin de pouvoir déterminer le rendement d'équilibre maximum dans un système hétérogène et les moyens de l'obtenir, il suffit de bien connaître les caractéristiques de cet état d'équilibre.

En effet, l'état d'équilibre d'un système hétérogène dépend d'un certain nombre de facteurs, tels que: température, pression, concentration des corps réagissants, caractère de l'interphase, etc... Mais, dans la pratique, on se contente d'étudier seulement l'influence des trois facteurs essentiels: la température, la pression et les concentrations de chacun des corps en présence.

Dans un système hétérogène l'état d'équilibre entre les phases dépend de certaines lois qui diffèrent selon le type des réactions. Cependant dans la plupart des cas, l'état d'équilibre entre les phases peut être défini par deux principes fondamentaux, à savoir, la loi de répartition et la loi des phases. Quant à l'équilibre entre les réactions chimiques se passant dans un système homogène, il a été déjà examiné précédemment (chapitres IV et V).

La loi de répartition est appliquée couramment pour déterminer l'état d'équilibre dans les systèmes hétérogènes. D'après cette loi, à une température donnée, le rapport entre les concentrations d'un même corps dans deux phases différentes solides, liquides ou gazeuses, demeure constant. Comme application directe de cette loi citons les procédés d'absorption des gaz par des liquides, de désorption, de séparation des liquides par voie d'extraction. Selon le type d'état d'équilibre, cette loi est connue sous différents noms. Ainsi pour l'état d'équilibre existant dans le système liquide — gaz, la loi est connue sous le nom de loi de Raoult et Henry.

La loi des phases (chapitre IV) représente la généralisation la plus étendue sur les états d'équilibre hétérogène. Cette loi permet non seulement de déterminer l'état d'équilibre d'un système hétérogène, mais aussi de prévoir par le calcul l'effet des facteurs extérieurs (température, pression et concentration) sur ces systèmes.

Examinons sur quelques exemples concrets les moyens pour augmenter le rendement d'équilibre d'une réaction hétérogène.

Cas d'un système liquide — gaz, réagissant par absorption et désorption des constituants gazeux, ce qui est utilisé pour la préparation de certaines substances organiques et minérales.

D'après la loi d'Henry l'équilibre entre les gaz et leurs solutions dans les liquides est donné par la formule:

$$p = \psi x, \tag{69}$$

p — pression partielle du corps absorbable dans la phase gazeuse,
x — concentration molaire du corps absorbable dans la solution,
ψ — constante d'Henry (constante de pression).

La loi d'Henry est une conséquence du principe général de Le Chatelier, d'après lequel la dissolubilité d'un gaz dans un liquide augmente avec la pression du fait que le phénomène de dissolution diminue le volume du système.

Pour calculer l'équilibre d'une absorption (ou d'une désorption) la composition des corps en présence est le plus souvent exprimée en concentration molaire relative d'après la formule:

$$Y = KX \tag{70}$$

où $X = \frac{x}{1-x}$ représente la composition molaire relative du liquide en kg·mol/kg·mol de l'absorbant; $Y = \frac{y}{1-y}$ représente la composition molaire relative du gaz en kg·mol/kg·mol du gaz inerte; K — constante d'équilibre des phases; x et y — portions molaires du gaz absorbable respectivement dans le liquide et le gaz.

Dans l'équilibre d'absorption et de désorption intervient souvent un facteur spécial important, le facteur d'extraction η appelé quelquefois r e n d e m e n t; il est représenté par le rapport entre la quantité de substance réellement absorbée et celle absorbée lorsque l'état d'équilibre serait atteint. Ainsi, pour une colonne d'absorption à remplissage (scrubber) où les corps agissent par contre-courant, ce coefficient est:

$$\eta_a = \frac{Y_e - Y_s}{Y_e - Y^*} \tag{71}$$

où Y_e et Y_s — concentrations molaires relatives du composant absorbable dans le gaz respectivement à l'entrée et à la sortie de la colonne, Y^* — concentration en équilibre avec la composition du liquide à l'entrée de la colonne, du composant absorbable dans le gaz.

La formule (71) et les expressions analogues pour le degré d'extraction (par exemple, en unités de concentration de la phase liquide) sont déduites en tenant compte du bilan matériel de l'absorption.

Quant à la quantité de gaz extraite de la phase liquide (rendement de la désorption), exprimée en unités de cette phase, elle est également obtenue à partir du bilan matériel.

Pour un scrubber à contre-courant ce rendement est donné par la formule:

$$\eta_d = \frac{X_e - X_s}{X_e - X^*} \tag{72}$$

où X^* — concentration, en équilibre avec la composition initiale du gaz, du composant absorbable dans le liquide.

Pour les réactions de chimisorption, l'état d'équilibre entre les phases est déterminé non seulement par la loi de répartition, mais également par les constantes d'équilibre des réactions chimiques en phase liquide (chapitre IV).

D'après ce qui précède, nous voyons que l'équilibre d'absorption peut être déplacé dans le sens d'accroissement de la solubilité de la

phase gazeuse en diminuant la température, dans ce cas la tension d'équilibre de la phase gazeuse au-dessus de la solution diminue, de même, à l'accroissement de la dissolubilité de la phase gazeuse contribue une augmentation de la concentration du composant absorbable dans le gaz Y_e ou bien une augmentation de la pression totale ce qui élève Y_e.

C'est pourquoi, toute réaction d'absorption est toujours précédée d'un refroidissement du gaz et du liquide absorbeur soit dans un échangeur de température, soit par un refroidissement direct de l'appareil dans lequel se fait l'absorption. Il est parfois intéressant d'utiliser la chaleur produite par la réaction, soit pour évaporer de l'eau, soit pour concentrer dans l'appareil même le produit obtenu par l'absorption. Ce principe d'absorption adiabatique est appliqué dans la préparation de l'acide chlorhydrique (chapitre XIII).

Dans certains cas l'absorption se fait sous pression. Par exemple, pour éliminer CO_2 et CO d'un mélange d'azote et d'hydrogène, pour extraire les oxydes d'azote par l'eau dans l'industrie de la préparation de l'acide nitrique (chapitres X et XI).

Etant donné que la désorption est une réaction contraire à celle de l'absorption, il en sera de même pour le sens du déplacement de l'état d'équilibre. Il en résulte qu'une élévation de température et une baisse de pression favoriseront le départ du gaz d'un liquide qui l'a, auparavant, absorbé. Dans ce cas, les appareils désorbeurs sont réchauffés par de la vapeur (directe ou indirecte) et l'opération est conduite sous vide.

Un exemple d'une réaction de ce type nous est fourni par l'opération d'élimination de différents gaz, (en particulier de l'oxyde de carbone), contenus dans un mélange d'azote et d'hydrogène destiné à la synthèse de l'ammoniac (chapitre X). L'oxyde de carbone est absorbé dans des tours munies de remplissages spéciaux contenant une solution cupro-ammoniacale au contact de laquelle l'oxyde de carbone réagit en donnant des composés complexes. Dans le but d'accroître la solubilité de CO, on déplace l'état d'équilibre de la réaction en menant celle-ci sous une pression élevée, de l'ordre de 120 à 300 atm et à une basse température (inférieure à 20 °C).

Une fois la réaction d'absorption achevée, il est nécessaire de régénérer le mélange absorbeur par désorption de l'oxyde de carbone à partir de la solution cupro-ammoniacale. Pour cela il suffit de diminuer la solubilité du CO par déplacement de l'état d'équilibre, en diminuant la pression jusqu'à la pression atmosphérique et en réchauffant à la vapeur jusqu'environ 80 °C le mélange cupro-ammoniacal usé par barbotage dans un appareil à régénérer. Ensuite, le mélange ainsi régénéré est refroidi dans une série de réfrigérants jusqu'à 20 °C et retourné dans le circuit pour une nouvelle absorption.

Une technique semblable est employée pour d'autres types de réaction entre liquides et gaz. En conséquence, les facteurs: élévation de la température, baisse de pression et augmentation de la concentra-

tion des corps les plus volatils contenus dans le liquide initial favoriseront les processus de vaporisation, de distillation, de rectification qui seront appliqués toutes les fois qu'une réaction se fera avec absorption de la chaleur et augmentation du volume des corps de la phase gazeuse (par exemple, pour le traitement des liquides par pyrolyse). Par contre, pour les processus tels que: condensation de vapeurs, polymérisation en phase gazeuse, pour accroître leur rendement en produit d'équilibre, on diminue la température et on augmente la pression. Pour étudier l'influence de la température, de la pression et de la concentration des corps en présence sur les réactions entre liquides et gaz, on se sert des diagrammes d'état de phases. Ainsi, pour le cas de la distillation et de la rectification, on utilise les diagrammes point d'ébullition — composition chimique du mélange à l'aide desquels, pour une température donnée, il est facile de connaître à la fois les compositions chimiques d'équilibre (du liquide et de la vapeur). Des exemples de ces diagrammes sont donnés dans les chapitres IV, IX et XI.

L'état d'équilibre d'un système constitué par un solide et un liquide (S — L), est régi par la règle des phases, et est représenté par les diagrammes d'état de phases. Ces diagrammes sont établis en fonction de l'état de phases ou de leur équilibre, de leur composition, et de l'influence du milieu extérieur.

Ces diagrammes permettent de déterminer la valeur du rendement d'équilibre et les conditions technologiques pour l'atteindre.

Examinons sur quelques cas industriels de préparation de sels les moyens utilisés pour accroître le rendement d'équilibre.

Dans le cas le plus simple de cristallisation de sels, l'accroissement du rendement du sel à l'état solide peut être atteint soit en élevant la concentration du sel dans la solution par une évaporation du solvant, soit par un refroidissement de la solution.

Parmi les réactions plus compliquées, citons l'exemple de la préparation de la soude par la méthode ammoniacale, dans laquelle une solution ammoniacale renfermant divers sels est saturée par un courant d'acide carbonique (chapitre XII).

Le processus a lieu dans des colonnes de carbonation avec formation d'une suspension de bicarbonate constituée par un mélange complexe de sels de NaCl, NH_4Cl, NH_4HCO_3 dissous et de $NaHCO_3$ déposé. L'état d'équilibre de ce système à 4 constituants a été étudié en détail par P. P. Fédotiev. Le même auteur a établi les courses de solubilité qui seront examinées dans le chapitre XII (fig. 98).

Pour les réactions réversibles se faisant cinétiquement entre corps solides et liquides, l'équilibre mobile est déterminé par la constante d'équilibre. Prenons l'exemple de la préparation de la soude caustique par la méthode de la chaux.

Pour la réaction réversible:

$$Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 \rightleftarrows CaCO_3 + 2NaOH$$

la valeur de la constante d'équilibre est déterminée par les valeurs des concentrations d'équilibre des corps en présence :

$$K = \frac{[CaCO_3][NaOH]^2}{[Ca(OH)_2][Na_2CO_3]} . \quad (73)$$

Etant donné que dans les conditions industrielles les sels de $CaCO_3$ et de $Ca(OH)_2$ sont les moins solubles et demeurent dans le mélange à l'état solide, on peut considérer leurs valeurs comme des valeurs constantes et les faire figurer dans la valeur de la constante d'équilibre, c'est-à-dire :

$$K \cdot \frac{[Ca(OH)_2]}{[CaCO_3]} = K_1 = \frac{[NaOH]^2}{[Na_2CO_3]} = \frac{[Na]^2[OH]^2}{[Na]^2[CO_3]} = \frac{[OH]^2}{[CO_3]} . \quad (74)$$

En remplaçant les valeurs de OH et de CO_3 par le produit du degré de solubilité des corps correspondants (PS), nous obtenons la valeur de la constante d'équilibre en fonction de la solubilité de l'hydroxyde $Ca(OH)_2$ et du carbonate de calcium :

$$K = \frac{PS_{Ca(OH)_2}}{PS_{CaCO_3}} . \quad (75)$$

Cette expression montre que l'état d'équilibre de la réaction considérée dépend uniquement du rapport de solubilité entre l'hydroxyde et le carbonate de calcium, et nous indique également les moyens pour augmenter le rendement d'équilibre en NaOH, appelé, dans ce cas particulier, degré de caustification.

Le moyen essentiel consiste à diminuer la concentration en Na_2CO_3 dans la solution initiale. Dans ce cas, dans la solution alcaline en équilibre la concentration en ions CO_3^{--} baisse et, par suite le rapport $\frac{[OH]^2}{[CO_3]}$, ou la valeur de la constante d'équilibre K_1, déterminant le degré de caustification, croît.

L'influence de la température est assez complexe. En effet, lorsque la température s'élève, la valeur de K_1 et le degré de caustification d'équilibre diminuent par suite de l'augmentation de la solubilité de $CaCO_3$; mais, d'autre part, avec une élévation de température la vitesse de la réaction devient plus rapide ; il faut donc choisir une température telle que la réaction se déroule dans les conditions optima ; une telle température sera de l'ordre de 80 °C.

Pour les réactions entre coprs solides et gazeux (S — G) l'état d'équilibre est déterminé par les constantes d'équilibre calculées d'après la concentration ou la tension des corps gazeux en présence et des produits de la réaction. Etant donné que les tensions des vapeurs saturées des corps solides à une température donnée sont constantes et connues, on peut les faire figurer dans l'expression pour la constante d'équilibre, qui se trouve ainsi simplifiée.

Dans le cas d'une réaction qui a lieu sans changement du nombre de moles de gaz, l'état d'équilibre ne dépend alors que du seul facteur

température. Un tel exemple nous est donné par la préparation de l'hydrogène par l'action des vapeurs d'eau sur de la limaille de fer, la réaction comportant deux stades: d'une part, la réduction de l'hydrogène à partir des vapeurs d'eau par le fer et, d'autre part, la régénération du fer par son réduction des oxydes formés par l'oxyde de carbone et l'hydrogène.

La réaction est:

$$Fe + H_2O \rightleftarrows FeO + H_2 + 37{,}2kJ \qquad (a)$$

$$3FeO + H_2O \rightleftarrows Fe_3O_4 + H_2O + 70{,}0kJ. \qquad (b)$$

L'expression de la constante d'équilibre pour ce système hétérogène est identique à celle pour une réaction homogène en phase gazeuse:

$$K_{éq.} \frac{p_{FeO}}{p_{Fe}} = K'_{éq.} = \frac{p'_{H_2O}}{p'_{H_2}}, \qquad (76)$$

$$K_{éq.} \frac{p_{Fe_3O_4}}{p_{FeO}} = K''_{éq.} = \frac{p''_{H_2O}}{p''_{H_2}}. \qquad (77)$$

L'état d'équilibre de ce type de réaction est uniquement fonction de la température et ne dépend pas de la pression. La valeur de la constante d'équilibre $K_{éq}$ en fonction de la température est étudiée en détail dans le chapitre IV. Les réactions (a) et (b) étant toutes deux exothermiques, le rendement en hydrogène augmente au fur et à mesure que la température baisse. Toutefois, la réaction n'est suffisamment rapide qu'à une température de 700 °C, et encore le rendement en hydrogène d'équilibre n'est-il que de 60%, autrement dit, la vapeur d'eau n'est utilisée qu'en partie. C'est le défait principal de la méthode précitée pour obtenir l'hydrogène industriellement.

Considérons maintenant les réactions entre les corps solides et les corps gazeux avec, cette fois, changement du nombre de moles de gaz; dans ce cas, l'état d'équilibre, selon le principe de Le Chatelier, dépendra non seulement de la température, mais aussi de la pression.

Un exemple typique d'une telle réaction est la réduction du CO_2 dans les générateurs de gaz et dans les hauts fourneaux:

$$C + CO_2 \rightleftarrows 2CO - 167{,}5kJ$$

où le rendement en CO augmente avec la température et une diminution de la pression. D'ailleurs ce rendement est fonction de la composition du mélange gazeux en équilibre et se calcule à l'aide de la constante d'équilibre à pression constante d'après l'équation:

$$K_{éq.} = \frac{p^2_{CO}}{p_{CO_2}} = \frac{4x^2}{1-x^2} \cdot P \qquad (78)$$

où x — degré de conversion du CO_2 en CO, en fractions d'unité; P — pression totale des corps gazeux en réaction.

Le rendement d'équilibre en CO est égal à $100 \cdot x\%$.

Les exemples d'état d'équilibre des réactions chimiques hétérogènes citées ci-dessus nous montrent comment déterminer des rendements d'équilibre maximums. Toutefois, en pratique industrielle, l'état d'équilibre d'un système donné n'est, pour ainsi dire, jamais atteint, mais constitue plutôt une limite vers laquelle on doit toujours tendre. Dans ce cas le rendement réel a une valeur toujours inférieure au rendement théorique. Les causes en sont nombreuses, parmi lesquelles les pertes des corps en réaction et des produits obtenus, l'apparition de réactions secondaires, la difficulté de créer en pratique des conditions de température, de pression et de concentration les plus favorables. Dans la plupart des cas, la cause essentielle de l'impossibilité d'atteindre le rendement d'équilibre est que la vitesse de réaction diminue au fur et à mesure que l'on se rapproche de l'état d'équilibre. Il en résulte donc que le rendement réel sera toujours inférieur à l'unité (ou inférieur à 100%).

3. Vitesse de réaction dans les systèmes hétérogènes

La vitesse de réaction dans les systèmes hétérogènes est donnée par l'expression générale:

$$u = \frac{dG}{d\tau} = k \cdot F \cdot \Delta C \tag{79}$$

tandis que l'équation générale de la cinétique des réactions pour chaque cas précis variera en fonction de la force motrice de réaction ΔC, des facteurs déterminant le coefficient de transfert de masse K, des modes d'expression de la surface de contact entre les phases F, etc...

Nous savons déjà (chapitre IV), que le coefficient de transfert de masse est un paramètre complexe et dépend d'un grand nombre de variables: propriétés chimiques et physiques des corps réagissants et des produits finals, constantes de vitesse de la réaction directe k_1, inverse k_2 et des réactions secondaires $k_{sec.}$, coefficients de diffusion des substances initiales D_1 et D_2 et des produits finis D'_1 et D'_2, facteurs hydrodynamiques (vitesse de déplacement des corps réagissants, intensité de brassage), type d'appareil.

Ainsi, le coefficient de transfert de masse peut être exprimé par la formule suivante:

$$k = \varphi(k_1, k_2, k'_{sec.}, k''_{sec.} \ldots D_1, D_2, D'_1, D''_2 \ldots i, w_1, w_2 \ldots \ldots \sigma, \nu_1, \nu_2, \gamma_1, \gamma_2, \gamma_3 \ldots G_1, G_2, G_3 \ldots) \tag{80}$$

dans laquelle i = l'intensité de brassage des phases, w_1 et w_2 — les vitesses linéaires de déplacement des phases, σ — coefficient de tension superficielle ou d'adhésion sur la ligne de séparation des phases, ν_1 et ν_2 — coefficients de viscosité des phases, γ_1, γ_2, γ_3 — densités des corps réagissants respectivement solides, liquides et gazeux, G_1, G_2 et G_3 — caractéristiques géométriques de l'appareil ou de ses parties essentielles, exprimées notamment par le rapport du diamètre à la

hauteur ou à la longueur de l'appareil, du malaxeur, du garnissage ou de la grille de répartition.

D'après les expressions (79) et (80), il est facile de voir quels seront les facteurs déterminants susceptibles d'augmenter l'intensité de la réaction hétérogène considérée. On doit viser en particulier à augmenter le coefficient de transfert de masse (en agissant sur les facteurs qui influent sur k), la force motrice de la réaction ainsi que la surface de contact F entre les phases.

Pour chaque cas particulier le choix des facteurs sur lesquels il faudra agir pour activer une réaction hétérogène dépendra de la façon dont se fait la dite réaction : cinétiquement, par diffusion ou dans le domaine transitoire.

Dans l'industrie une réaction hétérogène d'ordre physique comporte plusieurs stades : amenée de corps réagissants vers la zone de séparation des phases, échange de masse entre les phases, et enfin, évacuation du produit de la réaction.

Tandis qu'une réaction hétérogène d'ordre chimique comporte en plus un processus chimique homogène qui se produit dans une des phases après que les corps réagissants aient franchi la surface de séparation des phases. C'est ainsi que dans l'industrie de la cellulose la préparation de l'acide à cuire qui est une solution composée de $Ca(HSO_3)_2 + nSO_2 + nH_2O$, comporte plusieurs stades :

a) absorption par l'eau de SO_2 présent dans le gaz de four ;
b) formation dans la phase liquide de l'acide sulfureux ;
c) dissolution du calcaire dans l'acide sulfureux ;
d) formation dans la phase liquide du bisulfite de calcium.

Parmi ces divers processus les stades a) et c) constituent l'échange de masse entre les phases, tandis que les stades b) et d) — les réactions chimiques homogènes.

Les méthodes d'accélération des réactions chimiques en milieu homogène ont été décrites précédemment (chapitre V). Par conséquent, dans ce qui va suivre, nous examinerons, sur quelques cas types, les moyens particuliers aux systèmes hétérogènes pour accélérer le transport des corps réagissants (échange de masse) à travers l'interphase.

Echange de masse entre phases liquides et gazeuses. Prenons le cas d'une réaction utilisant la méthode par absorption et désorption.

Pour la plupart des réactions chimiques, le mode d'accélération du phénomène d'absorption (ou de désorption) est déterminé par le rapport entre les vitesses de diffusion et les vitesses des réactions chimiques proprement dites, c'est-à-dire, selon le domaine où a lieu la réaction : domaine de la diffusion ou domaine cinétique.

Si l'absorption se fait cinétiquement, autrement dit, est accompagnée de réactions chimiques dont la vitesse est inférieure à celle de la diffusion, les moyens pour accélérer l'absorbtion coïncident avec les techniques habituelles pour accroître la vitesse des réactions chi-

miques: augmentation de la température, de la concentration, de la pression, emploi de catalyseurs.

Parmi les processus par chimisorption accompagnés de réactions chimiques lentes, citons l'absorption du cétène par l'acide acétique dans la préparation de l'anhydride acétique, l'action du chlore sur le benzène dans la préparation du chlorobenzène. Dans ce dernier cas, pour rendre intense l'action du chlore sur le benzène on utilise des matières premières à 100%, c'est-à-dire un chlore et un benzène purs

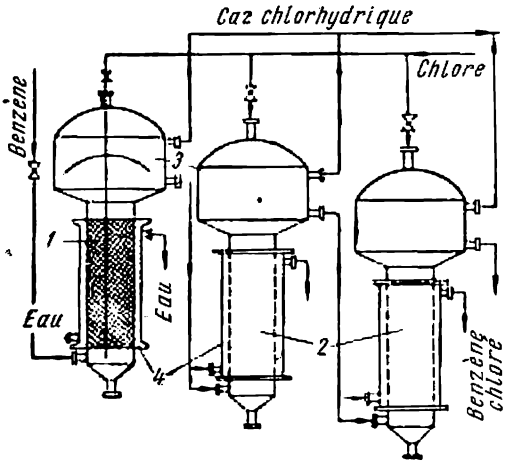


Fig. 27. Schéma du procédé continu de chloruration du benzène par le chlore: *1* — appareil à chlorer avec remplissage en fer; *2* — appareils à chlorer; *3* —partie élargie de l'appareil à chlorer; *4*—chemise de refroidissement de l'appareil à chlorer

et secs et on mène la réaction en présence d'un catalyseur, en l'occurence, le chlorure ferique. Pour augmenter la surface de contact entre les phases, les appareils de chloruration sont munis d'un garnissage constitué d'anneaux en céramique ou en fer (fig. 27).

Pour accélérer un processus d'absorption se faisant par diffusion, on utilise d'autres procédés en fonction du caractère particulier de la force motrice et du coefficient de transfert de masse. C'est ainsi que dans les équations d'absorption simple

$$\frac{dG}{d\tau}=K_g \cdot F\,(p-p_{éq.}) \tag{81}$$

et

$$\frac{dG}{d\tau}=K_l \cdot F\,(C_{éq.}-C) \tag{82}$$

la force motrice est la différence des tensions partielles du corps absorbé dans la phase gazeuse ou bien la différence de concentration du gaz dissous dans le liquide. Dans le cas considéré G — quantité de gaz

absorbé dans le temps τ ; p — pression partielle du gaz absorbé, $p_{éq.}$ — pression partielle du gaz absorbé en équilibre avec le liquide ; C — concentration du gaz dissous dans le liquide, en fractions de mole ; $C_{éq.}$ — concentration du gaz dissous dans le liquide en équilibre avec la phase gazeuse ; K_g et K_l — coefficients d'échange de masse exprimés en unités de pression partielle ou de concentration de la phase liquide.

Dans ce cas, les procédés utilisés pour accélérer l'absorption seront : 1) augmentation maximale de la surface F par laquelle se fait l'absorption ; 2) turbulence ou brassage intense du liquide et du gaz en présence en vue d'augmenter les coefficients K_g et K_l ; 3) abaissement de la température de la réaction qui aura pour effet de diminuer la valeur de $p_{éq.}$ (c'est-à-dire, d'augmenter ΔC) ; 4) élévation de la concentration initiale du corps absorbé dans la phase gazeuse ou augmentation de la pression totale.

Tous les procédés que nous venons de signaler sont couramment utilisés dans la pratique industrielle pour absorber les gaz par la phase liquide. Toutefois, les conditions éxistant dans l'industrie ne permettent pas toujours d'appliquer des températures suffisamment basses et des pressions suffisamment élevées de manière à rendre les phénomènes d'absorption rapides.

Examinons, par exemple, un procédé d'absorption par diffusion employé pour capter le benzène à partir du gaz de cokerie (chapitre XVII). L'absorption du benzène par une huile absorbante (huile de houille, ou solaire) n'est accompagnée d'aucune réaction chimique. Par conséquent, pour accélérer la réaction il suffit d'accroître la surface de contact entre le corps absorbeur et le gaz de cokerie, leur turbulence réciproque et de mener le processus à basse température, de façon à diminuer la tension des vapeurs du benzène par rapport à celle de l'huile absorbante.

La figure 28 montre le schéma d'absorption du benzène par les huiles absorbantes suivie de leur régénération.

L'absorption se fait dans des scrubbers *1* munis de remplissage à contre-courant de gaz et d'huile dans chaque scrubber et dans le groupe entier des scrubbers. L'état de turbulence du liquide et du gaz est obtenu en augmentant la vitesse de gaz et la densité d'arrosage du remplissage. La réaction devant se faire à basse température, le gaz et l'huile sont refroidis avant leur entrée dans l'appareil par passage sur des réfrigérants *5*.

L'intensification ultérieure du captage du benzène nécessite l'emploi d'un appareillage d'absorption intense assurant l'obtention d'une surface de contact F plus développée et un brassage meilleur par rapport aux appareils à remplissage. A cet effet, dans certaines entreprises on étudie la possibilité d'utilisation des appareils d'absorption écumeux.

Quant à la vitesse du processus de la désorption, elle pourra être accrue par des procédés contraires à ceux utilisés pour l'absorption,

c'est-à-dire, en augmentant la température et en diminuant la pression. En effet, au cours des phénomènes de désorption, d'évaporation, de distillation et de rectification, il se produit un échange simultané de masses et de chaleur, par conséquent, à température élevée la vitesse de ces différents processus augmentera.

Dans l'exemple précédent (fig. 28) la régénération de la substance absorbante (l'huile) se fait par désorption du benzène de celle-ci. Pour

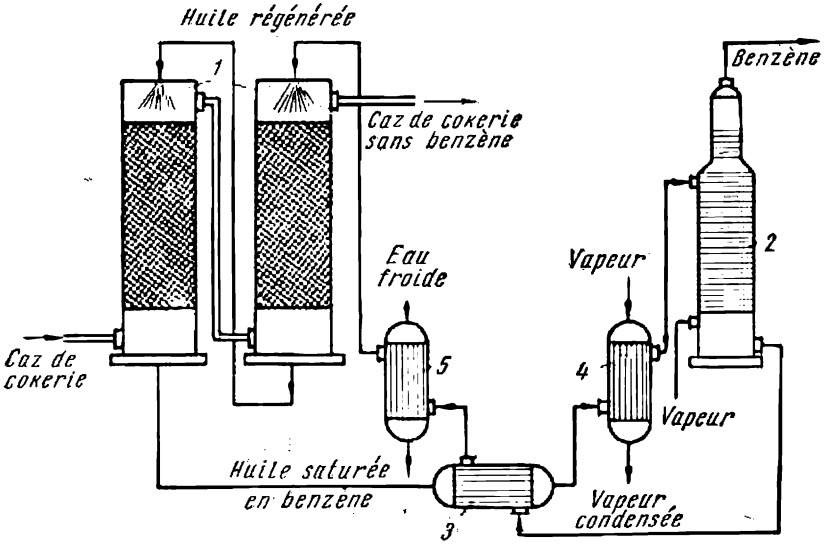


Fig. 28. Schéma d'absorption du benzène par des huiles suivie de leur régénération: *1* — scrubber à benzène; *2* — colonne de distillation; *3* — échangeur de température; *4* — réchauffeur d'huile saturée en benzène; *5* — réfrigérant pour l'huile régénérée

cela, l'huile traverse d'abord une série d'échangeurs de température *3*, où elle est réchauffée en empruntant la chaleur de l'huile chaude entrant dans l'échangeur après l'opération de la désorption, ensuite, elle passe à travers le réchauffeur *4*, chauffé par de la vapeur d'eau et enfin, pénètre dans la colonne de distillation *2*, où le benzène est distillé à vapeur d'eau. La grande surface de contact entre les phases et le brassage du liquide et de la vapeur sont obtenus par le barbotage du mélange sur les plateaux de la colonne de distillation et par le fait que la vapeur possède une vitesse élevée.

Examinons maintenant les procédés d'intensification des réactions entre solides et liquides (S — L) en prenant pour exemple les processus de dissolution et de lixiviation.

Les processus de dissolution peuvent avoir lieu aussi bien par diffusion que cinétiquement. Dans le cas de dissolution « physique »

réversible, il y a destruction du réseau cristallin et passage des particules solides dans la solution. La vitesse de dissolution physique pour une paire de corps (L — S) donnée dépendra des lois de la diffusion et de la surface de contact entre les phases, c'est-à-dire, de la surface des cristaux. Plus les cristaux sont petits, plus grande sera leur surface spécifique et plus la dissolution se fera vite. En outre, dans ce cas, la destruction du réseau cristallin sera plus rapide, puisque dans les cristaux de petite dimension la quantité relative d'ions et de molécules se trouvant sur les arêtes et au voisinage des sommets de cristaux est plus grande que dans les gros cristaux. Alors que l'énergie nécessaire pour détruire les sommets et les arêtes de cristaux est moindre que pour détruire les faces. C'est la raison pour laquelle les petits cristaux se dissolvent toujours plus rapidement que les gros ayant des faces plus développées.

D'après l'équation cinétique de la dissolution

$$\frac{dG}{d\tau} = k \cdot F\,(C_{rem.} - C) \tag{83}$$

la vitesse de dissolution $\frac{dG}{d\tau}$ décroît au fur et à mesure que la concentration C du corps dissous dans le liquide croît. G — quantité du corps dissous dans le temps τ, k — coefficient de la vitesse de dissolution qui dépend de la vitesse de diffusion et celle de destruction du réseau cristallin.

La vitesse de réaction, dans le cas d'une dissolution chimique, peut être exprimée de différentes façons eu égard à l'action prédominante sur le coefficient de dissolution des facteurs tels que la vitesse de la réaction chimique sur la surface du corps solide ou dans la solution, le coefficient de diffusion, d'énergie du réseau cristallin, etc... Par exemple, la réaction de dissolution des métaux et de leurs oxydes ou carbonates dans des acides se fait très rapidement à la surface des corps solides, les produits de la réaction passent en solution et la concentration de l'acide à proximité de la surface solide tombe à zéro. Dans ce cas, la vitesse de dissolution est proportionnelle à la concentration de l'acide et

$$\frac{dG}{d\tau} = k \cdot F \cdot C_{ac.} \tag{84}$$

Si la réaction a lieu non seulement à la surface du corps solide, mais aussi au sein même de la solution, l'équation cinétique de la réaction devient

$$\frac{dG}{d\tau} = (k_1 + k_2)\, C_{ac} \cdot F. \tag{85}$$

Les coefficients de dissolution k, k_1, k_2 qui figurent dans cette expression dépendent d'un grand nombre de facteurs que nous avons déjà signalés précédemment, et leurs valeurs se déterminent par des formules empiriques.

Comme procédés généraux utilisés pour accélérer les processus de dissolution, d'extraction, de lixiviation, citons l'accroissement de la surface de contact F entre les phases par réduction du corps solide en fines particules, un trempage complet des cristaux dans la phase liquide, une température élevée de la réaction, l'augmentation de la vitesse de déplacement réciproque des phases solide et liquide (brassage).

Quant au processus de dissolution par diffusion, le moyen d'accélérer la réaction est généralement le brassage intense du mélange. L'effet du brassage est d'activer le phénomène de la diffusion, d'égaliser les concentrations et, dans le cas d'une dissolution chimique, de favoriser l'élimination des substances solides formées à la suite de la réaction de la surface du corps en dissolution. Par contre, pour une dissolution chimique cinétique, l'intensité de brassage ne joue plus qu'un rôle secondaire; le facteur essentiel d'accélération de la réaction devenant alors l'élévation de la température.

Les modes d'augmentation de la vitesse de déplacement du corps dissous et du solvant sont variés. Ils consistent soit à faire passer le liquide à travers une couche immobile ou en suspension du corps solide, soit à utiliser différentes techniques de brassage.

Considérons, enfin, l'interaction des phases gazeuses et solides (S — G) en prenant pour exemple la cinétique de la gazéification du combustible solide.

La gazéification d'un combustible solide (chapitre XVII) est un processus chimique complexe, au cours duquel des réactions chimiques ont lieu dont la nature dépend essentiellement de la composition du combustible, de la composition du gaz qui réagit avec le combustible, de la température et de la pression utilisées.

Sous pression atmosphérique et à température voisine de 1000 °C l'équilibre des principales réactions de la gazéification est déplacé dans le sens des produits finis, par conséquent, le degré de gazéification dépendra uniquement de sa vitesse.

A basses et moyennes températures le processus a lieu dans le domaine cinétique, c'est-à-dire, est limité par la vitesse des réactions. Au fur et à mesure que la température croît le coefficient de la vitesse de réaction croît plusieurs fois plus vite que le coefficient de diffusion ; par suite, pour une température donnée (voisine de 900 °C) la vitesse de réaction s'égalisera avec la vitesse de diffusion, alors que pour des températures plus élevées elle dépassera cette dernière.

Pour un régime de gazéification normal, soit à température supérieure à 1000 °C, la vitesse des réactions chimiques sera grande et le processus aura lieu dans le domaine de diffusion. C'est pourquoi, comme d'ailleurs dans beaucoup de cas de réactions entre gaz et solides, la vitesse de la gazéification dépendra essentiellement de la surface sur laquelle agit la gazéification, du degré de diffusion de la phase gazeuse active (oxygène, vapeur d'eaux) vers le carbone du combustible, ainsi que de l'intensité de brassage du mélange.

Dans un générateur à couche filtrante de combustible (fig. 140), le courant ascendant de gaz traverse l'épaisseur de la couche du combustible déposé sous forme de gros morceaux sur la grille. Dans le cas d'une gazéification integrale du charbon, la vitesse de réaction dépendra essentiellement de la vitesse de diffusion de la substance oxydante (O_2, H_2O) à travers le combustible et, tout particulièrement, à travers les pores de l'écorce de cendre recouvrant ce dernier. Mais la diffusion de la substance oxydante à travers le combustible est freinée par un courant inverse des produits de la gazéification (CO, CO_2, H_2).

Des moyens pratiques pour accélérer dans ce cas le processus de gazéification consistent à n'utiliser que des combustibles donnant peu de cendres, en enrichissant le gaz en corps oxydants, en appliquant la turbulence par insufflation du gaz à sa vitesse maximale tolérable soit $\sim$0,8 m/s.

La meilleure gazéification est obtenue lorsque le combustible se trouve à l'état de fines particules en suspension dans le courant de gaz (fig. 141). Cette méthode d'interaction entre le combustible et le gaz permet de réduire à son minimum, d'une part, la résistance à la diffusion du gaz à l'intérieur des pores, du fait que la couche de cendre enveloppant les particules du combustible est infiniment faible, et, d'autre part, la résistance à la diffusion extérieure, grâce à un brassage intense, en outre, la température à travers toute l'épaisseur de la couche du combustible est rendue uniforme.

CHAPITRE VII

RÉACTIONS À HAUTES TEMPÉRATURES ET APPAREILS CORRESPONDANTS

1. Action des hautes températures comme moyen d'activer les processus chimiques

Le facteur température accuse une nette influence sur l'équilibre et la vitesse des réactions chimiques se passant aussi bien cinétiquement que par diffusion et constitue ainsi, comme nous l'avons déjà signalé dans le chapitre IV, un moyen général pour accélérer un processus chimique et augmenter son rendement en produit.

Pour les réactions cinétiques l'influence de la température dépend de l'effet thermique Q de la réaction.

L'action de la température est particulièrement marquée pour les réactions endothermiques réversibles ; dans ce cas, d'après le principe de Le Chatelier, une élévation de température de la réaction augmente son rendement d'équilibre et l'accélère, puisque le temps nécessaire pour atteindre l'état d'équilibre diminue.

En effet, d'après l'équation (20) (chapitre IV)

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{Q}{RT^2}$$

la constante d'équilibre et le rendement d'équilibre d'une réaction endothermique augmentent proportionnellement à l'effet thermique, autrement dit l'influence d'une augmentation de température est la plus marquée pour les réactions absorbant le plus de chaleur. C'est le cas, par exemple, pour la synthèse directe de l'oxyde azotique

$$N_2 + O_2 \rightleftarrows 2NO - Q$$

où le rendement d'équilibre $x_{éq.}$ croît avec la température :

T° K	1810	2000	2200	2700	3000
$x_{éq.}$	0,37	0,59	0,98	2,31	3,57

L'accroissement de la constante de la vitesse de réaction k avec la température T, aussi bien pour les réactions endothermiques qu'exothermiques est représenté par la formule d'Arrhénius [chapitre IV, équation (48, a, b)] que nous pouvons encore écrire :

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2} \text{ et}$$

ou

$$\log k = B - \frac{A}{T}$$

où E — énergie d'activation, A et B — coefficients constants pour la réaction donnée (chapitre IV).

Cette formule permet de dresser le graphique représentant la variation de la constante de la vitesse de réaction en fonction de la température en portant en ordonnée le log de K, et en abscisse $\frac{1}{T}$ (fig. 29).

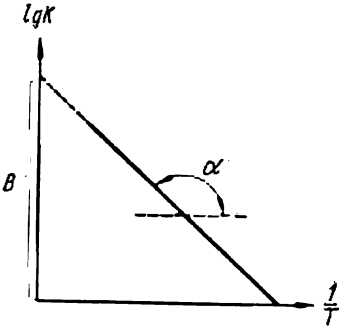


Fig. 29. Graphique représentant la variation du logarithme de la constante de la vitesse de réaction en fonction de l'inverse de la température

Le caractère linéaire du graphique qui peut être construit en connaissant seulement deux de ses points permet, pour une température donnée de déterminer la constante de la vitesse de réaction correspondante.

Parfois, on caractérise la variation de la vitesse de réaction en fonction de la température par le rapport des constantes de la vitesse de réaction calculées pour les valeurs de température espacées de 10° les unes des autres. Ce rapport $\beta = \frac{k_{T+10}}{k_T}$ est appelé coefficient thermique de la vitesse de réaction. D'après la loi de Van't Hoff, ce coefficient est, en général, égal à 2—4, autrement dit, une élévation de la température de 10 °C augmentera la vitesse de réaction de 2 à 4 fois.

Cette loi n'est pas absolue, elle n'est relativement vraie que pour des températures allant de 10 à 400 °C et une énergie d'activation de l'ordre de 15 000 à 30 000. Le coefficient thermique diminue avec l'énergie d'activation et l'élévation de température, tendant vers l'unité pour des hautes températures (tableau 4).

Si, à une réaction endothermique on appliquait l'équation donnant la valeur de la vitesse d'une réaction homogène [équation (38), chapitre IV]

$$u = \frac{dG}{d\tau} = k\Delta C$$

Tableau 4

Valeurs du coefficient thermique β en fonction de température t et de l'énergie d'activation E

E	t°C					
	0	100	200	300	400	600
20 000	3,68	2,02	1,55	1,35	1,24	1,14
40 000	13,5	4,09	2,41	1,83	1,55	1,30
60 000	49,9	8,29	3,75	2,47	1,93	1,40

on constaterait que la constante de la vitesse k et la force motrice de la réaction ΔC iront en augmentant avec la température. Dans ce cas, la force de la réaction va augmenter à la suite du déplacement de l'équilibre vers la zone des produits finals et de l'accroissement de la différence entre les valeurs des concentrations C_r et $C_{éq.}$ des corps initiaux.

Par conséquent, pour mener un processus chimique dans les meilleures conditions possibles, il suffit d'élever la température de la réaction, qui aura pour effet de déplacer l'état d'équilibre et d'accroître la vitesse de réaction.

C'est pourquoi, dans l'industrie, la plupart des réactions endothermiques accompagnées d'une dissociation ou d'une dégradation des molécules, se font toujours à haute température. Parmi celles-ci on peut citer, dans la préparation de la soude, de l'alumine et du ciment, la dissociation du carbonate de calcium (température de dissociation voisine de 1200 °C) ; dans l'industrie de l'alumine — la déshydratation de l'hydroxyde d'aluminium à la température de 1200 °C ; dans l'industrie des matériaux de construction — la déshydratation du gypse et des alumosilicates ; la désagrégation à température voisine de 1100 °C des molécules d'hydrocarbure au cours de la cokéfaction du charbon, du cracking des fractions liquides du pétrole et des gaz de la déshydrogénation et de la déshydratation de produits organiques variés.

De même, dans les réactions endothermiques de réduction des métaux de leurs oxydes, une élévation de température favorise ces réactions : préparation de la fonte, (à température de 1800 °C), de l'acier, de divers métaux non ferreux, du carbure de calcium (à température voisine de 2000 °C).

Le cracking, processus endothermique à évolution cinétique, constitue un exemple type où l'influence de la température sur la vitesse de réaction est particulièrement bien marquée.

C'est ainsi qu'au cours du processus de cracking thermique, le temps nécessaire pour atteindre un rendement en essence de 30%, diminue à mesure que la température croît :

t°C	400	425	450	475	500
τ_{min}	720	120	20	3	0,5

D'après ce tableau nous constatons qu'une augmentation de température de 100 °C détermine une augmentation de la vitesse de réaction de 1440 fois.

Quant aux réactions exothermiques réversibles, une élévation de la température n'augmente leur vitesse de réaction que par suite de l'accroissement de la constante de la vitesse de réaction directe (ceci d'après la formule d'Arrhénius). En outre, à mesure que la température s'élève l'état d'équilibre d'une réaction exothermique se déplace vers la zone des produits de départ, c'est-à-dire que K et $x_{éq.}$ diminuent. Or, à mesure que la température s'élève, la vitesse de la réaction endothermique inverse croît à partir d'une certaine limite plus vite que celle de la réaction directe. Par conséquent, le rendement réel x croîtra avec la température jusqu'à une certaine limite (rendement maximum) correspondant à la température optima (fig. 18 et 44). Ensuite, au-delà de cette température limite, le rendement réel, ainsi d'ailleurs que le rendement d'équilibre iront en diminuant.

Dans l'industrie les réactions exothermiques réversibles prédominent. Les températures optima auxquelles devront être menés les processus dépendent d'un certain nombre de facteurs: nature et concentration des corps en réaction, taux de conversion des produits de départ en produits de la réaction, pression, surface de contact entre les phases et intensité de leur brassage, activité de catalyseurs.

La température optima dépendra également du genre de processus et variera dans de très larges limites: d'une température inférieure à 0° à une température supérieure à 1000 °C. De même pour un processus donné elle dépendra aussi des conditions dans lesquelles ce processus aura lieu et pourra encore varier de plusieurs centaines de degrés. C'est ainsi, par exemple, que la réaction d'oxydation de SO_2 en SO_3 dans un milieu gazeux homogène aura lieu aux environs de 1000 °C. En présence du fer oxydé comme catalyseur, la température optima d'oxydation se situe vers 800-650 °C, alors qu'en présence d'un catalyseur de vanadium vers 600-400 °C et en présence du platine la température optima tombera jusqu'à 350 °C.

Pour les réactions se faisant par diffusion, l'influence de la température sur la vitesse du processus est sensiblement plus faible que celle sur la vitesse d'une réaction chimique quelconque.

En effet, en appliquant l'équation (39) donnant la vitesse d'un processus hétérogène

$$u = \frac{dG}{d\tau} = kF\Delta C$$

à une réaction se passant par diffusion (44) dans laquelle

$$k = f(D_1,\ D_2 \ldots)$$

on voit que le facteur température se traduit surtout par les coefficients de diffusion D.

La valeur du coefficient thermique de diffusion $\frac{D_{T-10}}{D_T}$ ne sera égale qu'à 1,1-1, 3, alors que dans les réactions chimiques il atteint en moyenne la valeur 3. Pour les corps gazeux le coefficient de diffusion en fonction de la température est

$$D_g = B - \frac{T^{3/2}}{P} \tag{86}$$

dans laquelle P — pression totale du gaz, B — coefficient.

Dans les liquides où la viscosité est grande, la diffusion se passe d'une façon beaucoup plus lente que dans le cas des gaz. Ainsi dans les solutions le coefficient de diffusion est de 10^{-4} à 10^{-5} fois plus faible que dans les gaz. Si, par exemple, dans un milieu gazeux la valeur de D_g est de l'ordre de 0, 1 à 1 cm²/s, la valeur correspondante dans un liquide sera de 1 cm²/24 heures. En cas d'une solution

$$D_l = \frac{RT}{6\pi\mu r} \tag{87}$$

où R — constante des gaz; μ — coefficient dynamique de viscosité du solvant, r — rayon de la molécule du corps passant en diffusion.

Par conséquent, dans toute diffusion en phase liquide le coefficient de diffusion est directement proportionnel à la température et inversement proportionnel à la viscosité. En outre, un accroissement de la température diminuera la viscosité et la valeur du coefficient D_l augmentera en conséquence.

Remarquons que lorsque un mélange gazeux ou liquide est soumis à un brassage intense, le transport de la matière se fait sensiblement non par la diffusion moléculaire, mais par la diffusion tourbillonnaire dont la vitesse, par suite d'un accroissement des courants de convection croît généralement avec la température.

Dans les milieux solides, la vitesse de diffusion est excessivement lente : de quelques cm² par an à quelques cm² par siècle à température ordinaire. Dans ce cas, une élévation de température augmentera la mobilité des particules solides ou plutôt la vitesse et l'amplitude des oscillations des atomes dans les cristaux, et la vitesse de diffusion augmentera notablement. C'est ainsi qu'au cours du traitement des

métaux à la température de l'ordre de 900-1000 °C la diffusion du carbone dans le fer se fait en quelques heures.

Par suite de la grande valeur du coefficient thermique de la vitesse de réaction par rapport à celui de la diffusion, certains processus chimiques à hautes températures modifient le type de leur évolution: de cinétique elles deviennent par diffusion (gazéification des combustibles, grillage des minerais sulfurés).

Etant donné que dans le domaine transitoire les valeurs du coefficient de diffusion et de vitesse de la réaction chimique sont comparables, il sera nécessaire d'en tenir compte lors des calculs.

Influence de la température sur l'état de phases. Dans l'industrie, pour modifier l'état de phases d'un système, on augmente la température. C'est le cas des réactions entre phases solides qui ne peuvent se faire qu'aux hautes températures, alors qu'à basse température et en l'absence de phase liquide ces réactions évoluent très lentement: dans l'industrie de la céramique, des liants, du verre et de l'alumine, ce sont les opérations de frittage et de sintérisation. Dans toutes ces réactions entre corps solides, la présence d'une phase gazeuse déterminera toujours un acroissement brusque de la vitesse de diffusion ainsi que de la surface de contact entre les phases. C'est ce qui a lieu dans les hauts fourneaux, dans lesquels les réactions principales se font toujours en présence de divers gaz (CO_2, CO, hydrogène) qui, au cours de leur montée à travers le haut fourneau baignent les particules de corps solides.

Notons, en outre, que la fusion intégrale de corps réagissants solides (fabrication du verre, métallurgie) ainsi que l'évaporation de corps liquides en présence (cracking catalytique des produits pétroliers à l'état de vapeur) accélèrent le processus et favorisent le déplacement du mélange réactionnel dans les appareils de réaction, avec son brassage et sa homogénéisation plus perfectionnés ce qui facilite le contrôle et la conduite des fabrications industrielles.

On arrive à améliorer encore davantage l'évolution d'un processus chimique en faisant passer ses corps réagissants à l'état de gaz (par évaporation). Ainsi, les réactions entre liquides se font généralement en plusieurs étapes, mais l'on a réussi, en faisant passer ces liquides à l'état de gaz à hautes températures, à les réaliser en une seule étape en présence de catalyseurs solides. Exemples: hydratation directe de l'éthylène (chapitre XVIII), réduction directe du nitrobenzène en aniline et beaucoup d'autres réactions catalytiques entre phases gazeuses qui ont remplacé avec avantage les anciennes réactions entre phases liquides dans des appareils encombrants ne donnant que de faibles rendements. Par contre, les réactions en phase gazeuse peuvent se faire soit d'une manière continue dans des appareils de dimensions réduites grâce à la grande vitesse de ces réactions, soit sous forme de réactions cycliques automatisées avec des pertes de matières premières tout à fait insignifiantes.

Le cracking des hydrocarbures à l'état gazeux en présence de catalyseurs évolue non seulement plus rapidement qu'à l'état liquide, mais donne encore des rendements maxima et des produits finis de haute qualité (chapitre XVII).

Le procédé qui consiste à élever la température d'une réaction constitue le moyen principal pour faire passer un système hétérogène à l'état homogène. Or, comme nous l'avons déjà signalé plus haut (chapitre V), une réaction homogène est plus rapide et plus facile à diriger qu'une réaction hétérogène non catalytique. C'est pourquoi dans l'industrie on cherche souvent à appliquer un chauffage pour dissoudre les corps solides dans des liquides, soit pour les réduire à l'état de fusion.

2. Conditions limitant l'application des hautes températures au cours des processus chimiques industriels

Bien que les réactions à hautes températures évoluent à grande vitesse, en pratique, cependant, il n'est pas toujours possible de les appliquer. En effet, beaucoup de facteurs d'ordre technique, économique limitent leur emploi. Parmi ces facteurs signalons: l'état d'équilibre des réactions exothermiques, les réactions secondaires avec formation de produits secondaires, l'instabilité aux hautes températures des corps réagissants et des produits obtenus, la mauvaise résistance thermique des appareils et, enfin, la dépense souvent excessive d'énergie nécessaire pour atteindre de telles températures.

En outre, comme indiqué précédemment, pour les réactions exothermiques réversibles l'avantage des hautes températures est limité par le fait que pour des températures supérieures à la température optima de réaction, il y a chute non seulement du rendement d'équilibre, mais aussi du rendement réel. Cette contradiction entre la vitesse et l'équilibre d'une réaction limitant ainsi l'application des hautes températures, est tout à fait caractéristique pour la synthèse industrielle de l'ammoniac, l'oxydation catalytique de SO_2, la conversion de l'oxyde de carbone, la synthèse du méthanol, l'hydratation directe des oléfines.

D'ailleurs, les hautes températures favorisent non seulement la réaction principale, mais aussi les réactions secondaires déterminant une baisse du rendement en produit final. Ceci a lieu surtout pour les processus entre corps organiques. Dans le cas, par exemple, d'aromatisation des hydrocarbures l'augmentation de la température, tout en favorisant le déroulement des réactions principales de déshydrocyclisation, détermine, en même temps, un accroissement de la vitesse des réactions secondaires. Dans ce cas, il existe un intervalle des températures optima pour lesquelles le rendement des produits aromatiques est maximum (pour la pyrolyse du kérosène, par exemple, cet intervalle se situe entre 670 et 720 °C).

Au cours du cracking des hydrocarbures comportant un nombre de réactions endo- et exothermiques variées, une élévation de la température, jusqu'à une certaine limite, déterminera un accroissement de la vitesse des réactions endothermiques primaires; tandis que des températures supérieures à la valeur limite augmenteront la vitesse des réactions secondaires avec formation de méthane, d'hydrogène, de carbone.

Les réactions aux hautes températures sont limitées parfois par l'instabilité des corps réagissants et des produits obtenus vis-à-vis de ces températures élevées pouvant conduire soit à leur modification chimique, soit même à leur décomposition intégrale. C'est le cas de l'évaporation de certains éléctrolytes au cours de l'éléctrolyse des solutions de sels ou de leurs masses en fusion. Quant à la décomposition de corps gazeux, citons la dissociation de l'ammoniac et de l'oxyde azotique au cours de la réaction d'oxydation du premier (chapitre X).

Parfois, au cours de réactions avec participation des corps solides et gazeux, l'apparition aux hautes températures d'une phase liquide peut contrarier la marche du processus: cas de la calcination de matériaux granuleux dans un courant d'air chaud. Le grillage des pyrites aux hautes températures accélère la combustion du soufre (chapitre IX); cependant, à une température supérieure à 900 °C la vitesse de la réaction diminue par suite de l'agglomération des granules et une forte réduction de la surface de contact. Un phénomène identique a lieu dans les gazogènes pour des températures supérieures à 1200 °C (chapitre XVII).

Une des raisons essentielles qui en chimie industrielle limite l'application de hautes températures est la difficulté de choisir des matériaux pouvant résister aussi bien à ces températures élevées qu'aux milieux chimiques. En effet, les aciers au carbone ordinaires se déforment déjà à des températures supérieures à 400 °C, et les matières plastiques à des températures inférieures à 250 °C. Les aciers réfractaires ne sont cependant stables qu'à des températures inférieures à 700 °C. Même les aciers spéciaux, aciers au nickel, au chrome, au molybdène, au cobalt, au titane ne résistent à chaud qu'à des températures de l'ordre de 800-900 °C. Tandis que pour mener les réactions à des températures supérieures à 900-1000 °C (industries métallurgique, du verre, du ciment, de carbures), on s'adresse à des matériaux réfractaires non métalliques (chapitre XV). Les matériaux réfractaires les plus connus (chamotte, dinas) sont employés pour garnir la surface intérieure des appareils, briqueter les fours et les foyers et dans tous les cas où la réaction a lieu à des températures inférieures à 1400-1600 °C. Cependant sous l'action de métal ou de laitier en fusion ces matériaux réfractaires sont menacés de corrosion de sorte que leur emploi sera encore limité. Pour des températures inférieures à 2000 °C et dans les milieux basiques on utilise surtout des matériaux réfractaires à base de magnésite, et pour les réactions

se faisant dans un milieu réducteur à des températures encore plus élevées, de l'ordre de 3000 °C, on a recours au graphite. En raison donc de l'absence de matériaux accessibles résistant à l'agressivité de divers agents chimiques à des températures supérieures à 1600-2000 °C, on ne peut, en pratique, réaliser des réactions endothermiques à hautes températures.

En ce qui concerne la dépense d'énergie d'un processus chimique donné, elle sera constituée par la quantité de chaleur nécessaire pour élever la température des corps réagissants jusqu'à la température requise de celle nécessaire pour compenser les pertes de chaleur qui ont lieu avec l'évacuation des produits de la réaction et, enfin, la quantité de chaleur nécessaire pour compenser les pertes de chaleur qui se produisent toujours à travers les parois de l'appareil.

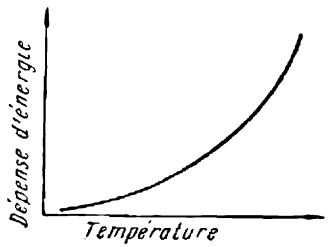


Fig. 30. Dépense d'énergie en fonction de la température de la réaction

A mesure que la température d'une réaction s'élève, la différence de température entre les gaz ou les liquides chauffants et les corps réagissants chauffés diminuera ; par contre, les pertes de chaleur dues à l'échappement des fluides de transfert thermique (fumée) et celles par rayonnement dans le milieu ambiant augmenteront. Au cours d'une réaction chimique la dépense d'énergie peut être représentée par la courbe de la figure 30 ; d'après cette courbe nous voyons que la dépense d'énergie augmente avec la température.

Le calcul et la comparaison des dépenses énergétiques, eu égard aux avantages obtenus par suite de l'intensification d'un processus chimique grâce à l'augmentation de la température, permettent d'établir la température rationnelle du processus du point de vue économique. Si l'élévation de la température conduit à l'usure rapide de l'appareillage ou nécessite l'emploi d'appareils complexes et de matériaux thermostables coûteux on tient, lors du calcul de la température rationnelle du point de vue économique, également compte de ces dépenses spécifiques.

Ainsi, les considérations d'ordre économique interviennent-elles pour limiter la température d'une réaction et, par suite, la vitesse de la plupart des réactions endothermiques industrielles. De même pour les réactions exothermiques réversibles qui, en pratique, seront menées à des températures bien inférieures à la température optima correspondant à leur état d'équilibre.

3. Fours

Classification. Les réactions chimiques à haute température ont lieu généralement dans différents types de fours d'appareils à contact d'autoclaves, d'évaporateurs, de chaudières, de foyers, etc... En indus-

trie on utilise le plus souvent les fours industriels que nous allons examiner ci-dessous. Sous le nom de four industriel on désigne un appareil dans lequel, sous l'effet de la chaleur produite, soit par un combustible ou une réaction chimique, soit par de l'énergie électrique, les corps subissent des transformations physiques ou chimiques. Ce qui est caractéristique pour ces fours industriels c'est l'existence dans le même appareil de deux processus distincts: d'une part, la réalisation d'un procédé de fabrication donné et, d'autre part, le dégagement et l'utilisation de la chaleur. Par conséquent, ces appareils doivent être conçus de façon à satisfaire à la fois aux exigences d'ordre, technologique et énergétique. Leur construction doit prévoir: 1) une capacité maximale de transmission de la chaleur depuis la source d'énergie vers la zone où se fait la réaction; 2) un coefficient maximal d'utilisation de la chaleur avec, en même temps, des pertes de chaleur réduites au minimum et des moyens de régénération de la chaleur variés; 3) une qualité parfaite du produit fini avec son rendement maximum; 4) la simplicité et la solidité de l'appareil et, enfin, 5) une marche du four totalement mécanisée et automatique.

Par suite du grand nombre de réaction à haute température, il en est résulté également un grand nombre de types de fours industriels. Cependant il n'existe pas encore à l'heure actuelle de classification bien déterminée de tous les types de fours existants. D'une manière générale, on pourrait les classer suivant le domaine de leur utilisation (différentes branches d'industrie), suivant le processus technologique, la source d'énergie, le mode de chauffage, d'enfournement, etc... Examinons brièvement ces différents modes de classification.

Suivant le processus technologique, on distinguera les fours séchoirs destinés à éliminer l'eau des corps solides, les fours chauffants pour réchauffer les matières sans modification de leur état d'agrégation (traitement thermique des métaux, recuit du verre), fours à calcination, dans lesquels les minerais sont traités par de hautes températures (grillage des pyrites et de la pierre à chaux, cuisson de l'argile, des produits céramiques), fours de fusion, destinés à fondre les matières traitées (fours électriques, cubilots).

Suivant la nature de l'énergie fournie on distinguera:

1) les fours à combustible utilisant comme source de chaleur les combustibles solides, pulvérulents, liquides ou gazeux;

2) les fours électriques, utilisant l'énergie électrique;

3) les fours dans lesquels la chaleur provient des réactions chimiques mêmes qui se produisent à l'intérieur de ces fours (four de grillage des pyrites, et d'autres minerais de sulfure, hauts fourneaux, convertisseurs pour la fonte de métaux).

Suivant le mode de chauffage, on distinguera les fours à chauffage direct qui, à leur tour se subdiviseront en plusieurs groupes: a) fours dans lesquels la source d'éner-

gie thermique se trouve en contact direct avec la matière à chauffer (four à ciment, four à calcination dans l'industrie de l'alumine, four à arc à chauffage direct), b) fours dans lesquels la chaleur se dégage au sein du corps même que l'on chauffe (four à cuve, pour le chauffage de la fournée contenant du combustible, grillage des pyrites, pyrolyse du méthane par thermo-oxydation), c) fours dans lesquels la chaleur provenant du combustible est transmise aux corps à chauffer par l'intermédiaire de l'air chaud ou de gaz brûlés ou encore par rayonnement de corps solides chauffés (four tunnel, fours à réverbère, fours à sécher). Dans les fours à chauffage indirect, la chaleur est transmise au corps à réchauffer à travers les parois chaudes (four à coke à chauffage extérieur, four à cornue, four à creuset, four à moufle, four tubulaire).

Les lois de transmission de chaleur sont analogues à celles relatives au transfert de masse, ainsi que les méthodes d'intensification des deux types de phénomènes précités (chapitres IV, VI). Pour les fours à combustible à chauffage direct, à transmission de chaleur par gaz chaud ou par rayonnement, la transmission de chaleur est donnée par la formule générale :

$$Q = \alpha \cdot F \cdot \Delta t \qquad (88)$$

où Q est la quantité de chaleur cédée par unité de temps ; Δt — différence moyenne de température entre le corps de transfert thermique et le matériau à chauffer ; F — surface de chauffe ; α — coefficient d'émission de chaleur qui dépend d'un certain nombre de facteurs tels que la vitesse de déplacement relative du corps de transfert thermique et du matériau à chauffer, leur densité, leur viscosité, la conductibilité thermique, la capacité calorifique, la forme géométrique et l'état de la surface des particules ou des gouttes, la construction même du four.

Les moyens pour intensifier les processus de transfert de masse et de chaleur dans ces fours consisteront :

1) à augmenter la force de transmission de chaleur Δt en élevant la température du corps de transfert thermique et en chauffant le matériau à contre-courant du corps de transfert thermique (four tunnel, four à tambour tournant) ;

2) à augmenter la surface d'échange de chaleur soit par broyage du corps à chauffer et en le soumettant à un brassage dans un courant de fluide transmetteur de chaleur (four à tambour tournant), soit en le disperçant ou en le mettant à l'état de suspension dans un courant de gaz chaud (four à couche fluidisée), soit, enfin, en portant à l'état de fusion la fournée à chauffer (haut fourneau, convertisseur) ;

3) à augmenter le coefficient d'émission de chaleur en utilisant la chaleur de rayonnement des parois intérieures et de la voûte du four (four à réverbère), en augmentant l'état de turbulence des courants de gaz chauds, en élevant la conductibilité thermique par fusion du matériau à chauffer.

Pour les fours à chauffage indirect, la transmission de chaleur est donnée par la formule:

$$Q = k_t \cdot F \cdot \Delta t \tag{89}$$

dans laquelle k_t — coefficient de transmission de chaleur, dont la valeur est:

$$k_t = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1} + \frac{\delta}{\lambda} + \frac{1}{\alpha_2}} \tag{90}$$

où α_1 — coefficient de transmission de chaleur du corps de transfert thermique vers la paroi qui le sépare du matériau à chauffer; α_2 — coefficient de transmission de chaleur de la paroi vers le matériau à chauffer; δ — épaisseur de la paroi; λ — sa conductibilité thermique.

De même que pour les fours à chauffage direct, pour accroître la valeur de Δt on augmentera la température du corps de transfert thermique et on utilisera le chauffage à contre-courant (four tubulaire de cracking et de distillation du pétrole).

Afin d'accroître la surface d'échange de chaleur dans les fours à chauffage indirect les surfaces chauffantes auront des formes ondulées, courbes, par exemple, tubulures en serpentin à surface striée, anneaux coniques (four tubulaire, four de cokerie à mince couche de charbon).

Pour augmenter le coefficient de transmission de chaleur il faudra élever les coefficients d'émission calorifique α en agissant sur les mêmes facteurs que dans le cas du chauffage direct, c'est-à-dire en réduisant l'épaisseur des parois (chambre de cokerie), en élevant la valeur de la conductibilité thermique des parois.

Etant donné que dans cet oûvrage les fours sont étudiés du point de vue de leur utilisation dans les processus de chimie industrielle, il sera plus commode de les classer selon le type de leur construction et le principe de leur fonctionnement. Voir tableau 5, dans lequel, cependant on n'a pas fait figurer les fours de toutes les constructions existantes (comme, par exemple, les fours à cyclones, les réacteurs atomiques).

Principaux types de fours. Nous donnons ci-dessous les caractéristiques essentielles pour chacun des types les plus courants de fours avec le schéma constructif de quelques fours types. En ce qui concerne les processus chimiques, nous savons déjà que ce qui importe dans un four c'est un bon brassage du mélange et une surface de contact entre les corps réagissants la plus grande possible.

Dans les fours v e r t i c a u x l'espace utile s'étend dans la direction verticale de manière à constituer une cuve de section circulaire ou rectangulaire. La cuve est remplie de matériau morcelé formant une couche filtrante qui se déplace lentement vers le bas, tandis qu'un courant de gaz chauds ascendant la traverse à contre-courant et réagit avec le matériau solide à la surface et dans les pores des morceaux.

Tableau 5

Classification des fours industriels d'après le principe de leur construction et de leur fonctionnement

Type de four	Désignation de four	Processus en marche (exemples)
1. Four à cuve	Haut fourneau	Fabrication de la fonte
	Cubilot	Fusion de la fonte
	Four pour métaux non ferreux	Fusion de minerais de cuivre, de plomb, de nickel
	Four à chaux	Dissociation de carbonates
	Four de semi-cokéfaction à chauffage interne	Semi-cokéfaction du charbon et de la tourbe
	Gazogène	Gazéification de combustibles solides
2. Four à plusieurs étages	Four mécanique	Grillage de pyrites, de minerais de sulfure, de concentrés et de sels
3. Four à pulvérisation du matériau solide	Four de grillage de minerais à l'état pulvérulent	Grillage de pyrites, de concentrés et de minerais des métaux non ferreux
	Four de séchage	Séchage de matériaux
4. Four à couche fluidisée		
I. Couche fluidisée du matériau réagissant	Four de grillage	a) grillage de pyrites et de minerais des métaux non ferreux b) grillage de l'alunite dans la fabrication de l'alumine
	Four de semi-cokéfaction	Semi-cokéfaction de la houille, de la tourbe, des schistes bitumineux
	Four régénérateur	Brûlage de substances carbonnées de la surface des catalyseurs
II. Couche fluidisée du corps inerte de transfert thermique	Four de séchage	Séchage de matériaux granulés
	Gazogènes	Gazéification et pyrolyse
	Four de cracking	Décomposition du goudron et des résidus lourds de la distillation du pétrole
5. Four à tambour tournant	Four à ciment	Formation de minéraux de clinker au cours de la fabrication du ciment
	Four de frittage	Formation d'aluminates, de silicates dans l'industrie de l'alumine
	Four à ferrite	Formation de ferrite de sodium
	Four de calcination	Déshydratation de l'hydroxyde d'aluminium, décomposition du bicarbonate de sodium

Suite

Type de four	Désignation de four	Processus en marche (exemples)
	Four de grillage	Grillage de la pyrite, de l'argile, de la magnésite, de la dolomite
	Four pour la fabrication de sulfures de sodium et de baryum	Réduction de sulfates
	Four pour la fabrication de phosphates thermiques	Décompositions, frittage, fusion de phosphates avec additifs
	Four de séchage	Séchage de minerais, de minéraux, de sels
6. Four tunnel (four à canal)	Four de cuisson	Cuisson de réfractaires, de produits céramiques
	Four de pyrolyse	Semi-cokéfaction de schistes bitumineux, distillation du bois
	Four à cyanamide	Nitruration du carbure de calcium
	Four de fusion	Fusion de minerais soufrés
	Four de séchage	Séchage de produits céramiques
7. Four à chambre	Four de cuisson des produits céramiques	Cuisson de réfractaires et de produits céramiques
	Four à verrerie	Recuit du verre
	Four circulaire	Cuite de briques et d'autres produits céramiques
	Four à moufle	Fabrication du HCl, du sulfate de sodium, transformation du phosphore blanc en phosphore rouge
	Four à cornue	Décomposition de sels magnésiens, semi-cokéfaction, carbonisation et distillation sèche du bois
	Chambre de combustion et brûleur	Combustion du phosphore au cours de la fabrication de l'acide phosphorique, chloruration du méthane, pyrolyse par oxydation thermique du méthane, synthèse du gaz chlorhydrique
	Four de cokéfaction et de semi-cokéfaction	Cokéfaction et semi-cokéfaction de combustibles solides
	Four de séchage	Séchage de céramiques, de réfractaires, de sels
8. Four à bassin	Four à réverbère	Production de l'acier par le procédé Martin, production et refonte de métaux non ferreux, fabrication du verre, combustion du soufre

Suite

Type de four	Désignation de four	Processus en marche (exemples)
	Convertisseur	Production et refonte de l'acier, de métaux non ferreux
	Four à creuset	Réfusion de la fonte, coulée et traitement thermique de métaux non ferreux
	Four de raffinage	Raffinage de métaux non ferreux
	Four à pots	Fusion du verre, de la soude caustique
9. Four tubulaire	Four de pyrolyse	Distillation et cracking du pétrole de produits pétroliers, du goudron, fabrication de l'anhydride acétique, pyrolyse d'hydrocarbures
10. Four électrique	Four à arc à chauffage indirect (arc nu)	Fusion et raffinage de métaux non ferreux et d'alliages
	Four à arc à chauffage direct (arc submergé)	Production de l'acier haute qualité, d'alliages ferrométalliques, électrocracking du méthane et d'hydrocarbures divers
	Four à résistance à chauffage indirect	Nitruration du carbure de calcium, fabrication du carborundum et du verre de quartz
	Four à résistance à chauffage direct	Fabrication du graphite artificiel, du sulfure de carbone, de cyanures
	Four à chauffage combiné	Préparation de carbures, sublimation du phosphore, extraction de métaux, de minerais et de concentrés, électrolyse de masses fondues: de l'oxyde d'aluminium, du sel de cuisine, de la soude caustique, de la carnallite, fabrication du corindon artificiel et de réfractaires fusés
	Four à induction	Réfusion de métaux et d'alliages, fabrication du verre de quartz

Les hauts fourneaux modernes (chapitre XVI) possèdent une capacité utile allant jusqu'à 2000 m³ et sont constitués des parties essentielles suivantes: gueulard, cuve, ventre, étalages, creuset, tuyères, sole de creuset (fig. 31).

Périodiquement, toutes les 5-10 minutes, le haut fourneau est alimenté, à l'aide d'une trémie *1* en charge à travers le gueulard et les gaz formés *2* sont évacués. Les matières de départ se déplacent lentement vers le bas à travers la cuve de forme tronconique, se réchauffent, après quoi les processus de réduction du fer interviennent.

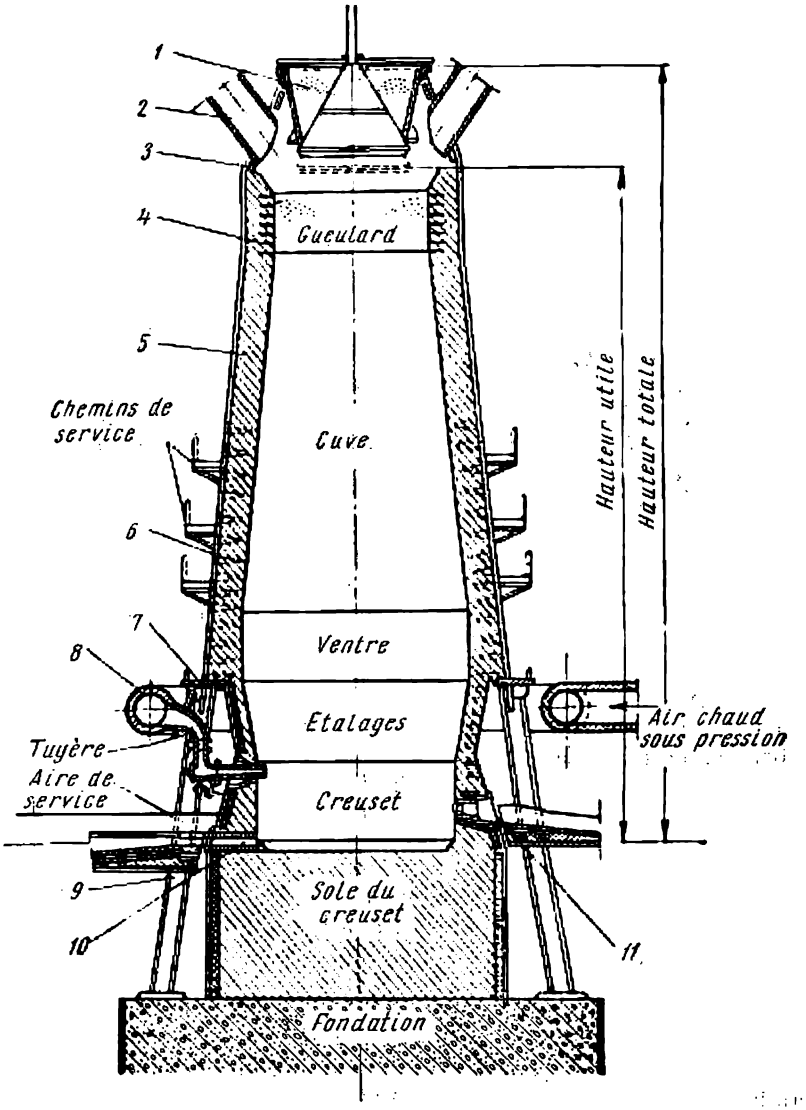


Fig. 31. Haut fourneau: *1* — trémie de chargement; *2* — évacuation des gaz; *3* — enveloppe en acier; *4, 5* — revêtement; *6* et *11* — réfrigérants; *7* — bague d'appui; *8* — conduit d'air annulaire; *9* — colonne; *10* — trou de coulée de la fonte

Grâce à l'air chaud insufflé dans le creuset par les tuyères, le combustible brûle et la température au voisinage des tuyères (partie supérieure du creuset) atteint 1600-1800 °C et plus. Parfois, pour intensifier davantage la combustion du mélange l'air chaud est additionné d'oxygène et de gaz naturel. Après la réduction dans le domaine du ventre (900° C) et des étalages (1000 °C) le fer métallique devient, en traversant la zone des hautes températures une masse en fusion, s'enrichit en carbone et en tant que font s'écouler dans le creuset. La fonte liquide et la scorie sont périodiquement évacuées du haut fourneau par les trous de coulée de la fonte et de la scorie (canaux étroits garnis de réfractaires ou d'un bouchon métallique). L'obturation et le perçage du trou de coulée de la fonte sont effectués par des machines pneumatiques ou électriques commandées à distance. Le corps d'acier du haut fourneau est garni intérieurement de briques de chamotte réfractaires *5*.

En outre, pour réduire l'action des hautes températures sur le revêtement, on le refroidit à l'aide de réfrigérants spéciaux *6* et *11*.

Four mécanique à plusieurs étages. Ces fours sont utilisés particulièrement pour le grillage des pyrites et d'autres minerais sulfurés dans l'industrie des métaux non ferreux de l'acide sulfurique, de la cellulose, du papier. Dans ce type de four le râblage des matériaux à traiter, le développement et le renouvellement de la surface d'interaction du matériau solide avec le gaz sont obtenus, à l'aide d'agitateurs mécaniques qui brassent les couches du matériau solide disposé sur les étagères. Comme exemple de four à plusieurs étages citons le four type BX3 (construit par l'usine chimique de Voskressensk) et destiné au grillage des pyrites (fig. 32).

Le four BX3 comporte un cylindre en acier *1* doublé intérieurement de briques de chamotte réfractaires et huit soles en briques réfractaires disposées l'une au-dessus de l'autre et communiquant entre elles par des ouvertures *5*. Celles-ci sont disposées sur la périphérie pour les soles de rang impair, et du côté de l'arbre pour les soles de rang pair. La sole supérieure est déstinée au séchage préalable de la pyrite entrant dans l'appareil, tandis que les sept autres, servant à griller la pyrite constituent les soles de travail numérotées de haut en bas, c'est-à-dire suivant le sens de déplacement du minerai. En son centre, le four est traversé par un arbre vertical creux *3* sur lequel sont fixés des râbles *4* également creux munis de dents disposées à 45° et à 135°. De cette façon le déplacement du minerai sur chaque sole se fait suivant une spirale: sur les soles de rang impair — du centre vers la périphérie, et sur les soles de rang pair — de la périphérie vers le centre. Le passage d'un niveau à l'autre a lieu par les ouvertures correspondantes. Les cendres sont évacuées de la dernière sole située au bas du four. L'arbre et les râbles sont refroidis par de l'air injecté à la partie inférieure de l'arbre.

L'air nécessaire au grillage du minerai est insufflé par la partie inférieure du four, où il est réchauffé en passant sur les cendres chaudes

(qu'il refroidit) et, dans le cas du grillage des pyrites l'air s'enrichit en gaz sulfureux ainsi qu'en vapeur d'eau, au niveau des soles supérieures où il rencontre la pyrite. Le mélange gazeux, dit gaz de grillage, est évacué par un tuyau de gaz aménagé au-dessous de la sole de

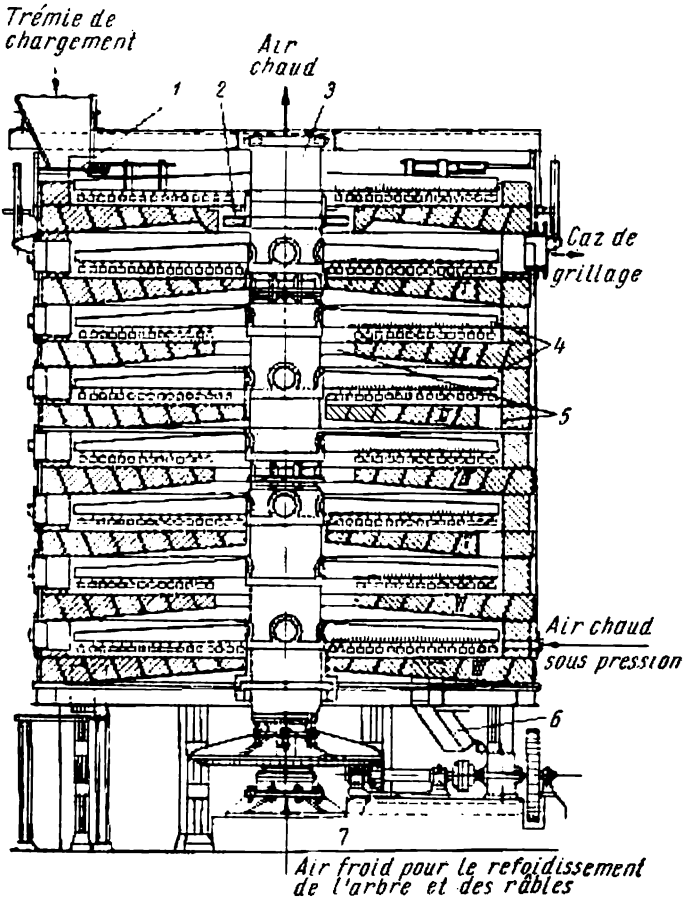


Fig. 32. Four mécanique à plusieurs étages BX3: *I—VII* — soles de travail: *1*—trémie de chargement; *2* — plateau d'alimentation; *3* — arbre du four; *4* — râbles; *5* — ouvertures dans les voûtes; *6* — sortie des cendres; *7* — dispositif d'entraînement de l'arbre et des râbles

séchage. La température la plus élevée (de l'ordre de 850 à 900 °C) est généralement enregistrée au niveau de la troisième sole.

Le four de grillage par pulvérisation (fig. 33) fonctionne de la manière suivante: l'air et le matériau

à griller réduit en fine poussière sont injectés dans le four. Le four de forme cylindrique, en acier doublé intérieurement de réfractaire, est muni d'un gicleur, par lequel le mélange à griller est pulvérisé à l'intérieur du four, de raccords d'amenée et de sortie du gaz (ou de l'air) et de cendres. Ce type de four est utilisé principalement dans l'industrie de l'acide sulfurique pour le grillage des pyrites. La pyrite sèche obtenue par flottation est injectée dans le four chauffé au rouge en même temps que l'air par le gicleur *4* disposé généralement à la partie inférieure du four. Sous l'action de l'air refoulé sous pression, les fines poussières

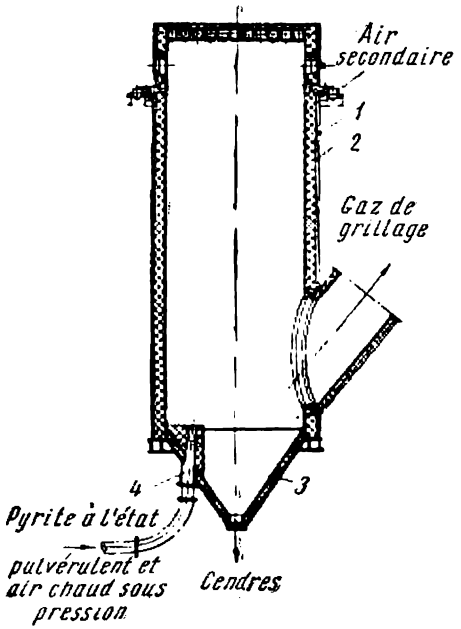


Fig. 33. Four de grillage des pyrites à l'état pulvérulent: *1* — enveloppe; *2* — revêtement; *3* — trémie; *4* — gicleur

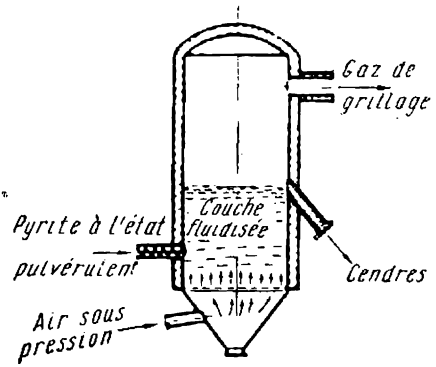


Fig. 34. Four de grillage des pyrites dans la couche fluidisée (couche en ébullition)

de pyrite sont amenées à la partie supérieure du four où elles se mélangent avec de l'air secondaire injecté dans le four pour améliorer l'opération de grillage dont la durée est de quelques secondes seulement (le temps que les particules mettent pour traverser la hauteur du four). Les cendres formées au cours du grillage tombent sur le fond conique *3* du four d'où elles sont évacuées.

Le gaz à la température de 1000 °C s'échappe du four par un raccord latéral pour être dirigé dans une chaudière utilisatrice, après quoi il est soumis à l'épuration.

Grâce à la haute réactivité des fines poussières du mélange à griller, ce type de four, de conception toute simple, donne de très bons résultats.

Le four à couche fluidisée dont le principe de fonctionnement a été décrit précédemment (chapitre IV, fig. 20)

est représenté schématiquement sur la figure 34. En section horizontale il peut avoir n'importe quelle forme. Les fines particules de pyrite sont amenées sur la grille d'une façon continue. L'air est insoufflé sous la grille à une vitesse suffisante pour maintenir les particules de minerai en suspension, mais non assez grande pour les emporter hors du four. Sous l'effet du courant d'air les particules sont animées d'un mouvement de pulsation et en même temps coulent sur la grille,

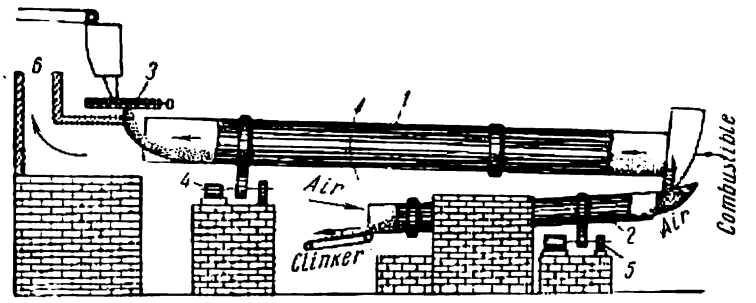


Fig. 35. Production du clinker au cours de la fabrication du ciment: *1* — four tournant en forme de cylindre incliné; *2* — réfrigérant du clinker; *3* — vis d'Archimède alimentant le four en mélange à traiter; *4*—moteur d'entraînement du four; *5*—moteur d'entraînement du réfrigérant; *6*—cheminée

et sont ainsi soumises à un grillage intense. La quantité d'air insoufflé dans le four est calculée de façon qu'elle soit suffisante pour oxyder également les sulfures présents dans le mélange.

L'épaisseur de la couche en suspension (ou couche fluidisée) dépend de la distance entre la grille et la conduite par laquelle se fait l'évacuation des cendres, cette épaisseur peut d'ailleurs varier en agissant sur la vitesse de l'évacuation des cendres. L'efficacité du travail de ce type de four est de 10 fois supérieure à celle des fours mécaniques à plusieurs étages. La chaleur issue de ces fours est utilisée pour la production de vapeur d'eau; pour cela dans la zone de la couche en ébullition on installe des échangeurs de température destinés au chauffage d'eau ou des sections de tubes d'une chaudière.

Le four à tambour tournant est un cylindre incliné (pente de 2 à 4 %), métallique, doublé intérieurement de réfractaire et monté sur rouleaux d'appui. Dans les fours le matériau de départ et les gaz brûlés peuvent se mouvoir de différentes façons: à contre-courant, à courant parallèle et par mouvement combiné. Une grande surface de contact entre les corps solides et gazeux en réaction est obtenue au moyen d'un mouvement de brassage du matériau solide dans un courant de gaz traversant le four suivant son axe longitudinal pendant la rotation de l'appareil.

Ce type de four, pouvant atteindre une longueur de 200 m, est employé particulièrement pour la fabrication du clinker de ciment. Le mélange à traiter est introduit d'une façon continue par la partie supérieure du four et, par suite, du lent mouvement de rotation (de 1 à 1,5 t/min) et de l'existence d'une pente de l'appareil, se déplace progressivement vers la partie inférieure d'où le matériau aggloméré ou le clinker est extrait. L'énergie nécessaire pour le chauffage du mélange est fournie sous forme de combustible gazeux, liquide ou

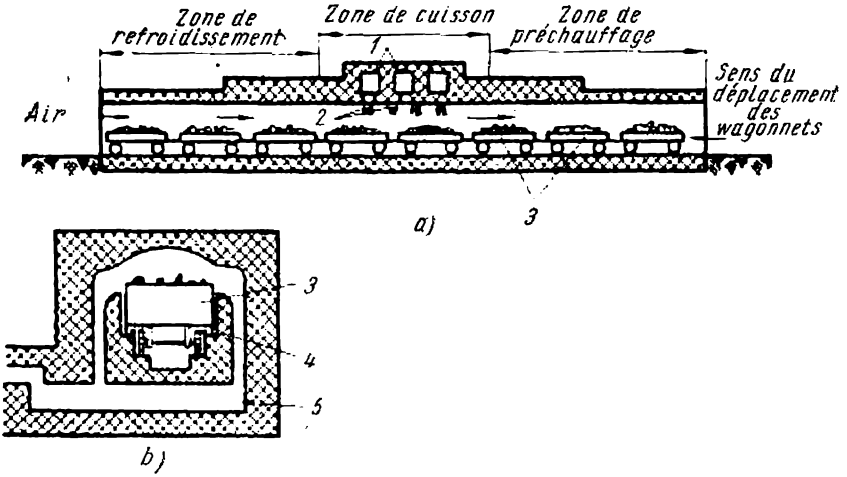


Fig. 36. Four à tunnel : *a*) vue en coupe longitudinale ; *b*) — vue en coupe transversale : *1* — arrivée d'air alimentant les brûleurs ; *2* — brûleurs ; *3* — wagonnets chargés de produits à traiter ; *4* — sable ; *5* — cheminée

pulvérulent qui arrive par la partie inférieure du four. Le gaz brûlé est amené à contre-courant par rapport au mélange à traiter qui passe, en se réchauffant progressivement par les zones successives de séchage, de préchauffage, de calcination (900-1200 °C), de frittage (1300-1450 °C) et enfin zone de refroidissement.

Le four tunnel conçu pour travailler d'une façon continue est surtout utilisé dans l'industrie de la céramique (fig. 36). Il est constitué par un long tunnel (pouvant atteindre jusqu'à 165 m), à l'intérieur duquel circule un train de wagonnets *3* chargés de produits à traiter. Les wagonnets sont doublés intérieurement de réfractaire et extérieurement sont munis d'une plaque métallique qui, pendant le déplacement des wagonnes, traverse un lit de sable à une profondeur de 100-150 mm. La partie inférieure des wagonnets et le rail se trouvent isolés de la cavité chauffante du four par la couche de sable *4* et sont ainsi préservés de l'action des hautes températures.

Tous les types de four tunnel possèdent trois zones thermiques différentes : zone de préchauffage, de cuisson et de refroidissement.

Dans la zone de cuisson la température du gaz combustible arrivant par les brûleurs *2* atteint, après sa combustion en mélange avec de l'air, 1250-1500 °C, température nécessaire pour obtenir la pâte sur la céramique.

Les wagonnets entrent dans la première zone où les gaz perdus de la zone de cuisson préchauffent les produits à traiter ; ensuite, dans la deuxième zone les produits sont portés à la température de cuisson et, enfin, dans la dernière zone ils sont refroidis cédant ainsi leur chaleur à l'air qui sera dirigé vers la zone de cuisson et mélangé au combustible gazeux.

Les fours à chambre sont constitués par des chambres closes de dimensions variables ; ces fours sont utilisés dans un grand nombre de processus chimiques et se distinguent les uns des autres par leur mode de construction et de chauffage. Certains types de ces fours sont étudiés en détail dans le chapitre XVII (fig. 134) — « Fours de cokéfaction et de semi-cokéfaction », et dans les chapitres XIII (fig. 106) et XVIII (fig. 169) —« Brûleurs et chambres de combustion ».

On désigne sous le nom de fours à bassin des fours dans lesquels le minerai est porté à l'état de fusion et subit tous les processus ultérieurs de traitement thermique et chimique à l'état fondu. Or, nous savons déjà qu'à l'état liquide ou fondu les phénomènes de diffusion et les réactions chimiques se font avec des vitesses accélérées. Comme exemple de four de ce type citons le four à réverbère ou à flamme dont l'espace de travail présente une sole approfondie (le bassin). Dans ce four le combustible ne se trouve pas en contact direct avec le matériau à traiter, celui-ci étant chauffé par l'émission de chaleur due à la torche de combustion se trouvant dans l'espace de travail du four au-dessus du bassin. Ainsi la transmission de la chaleur vers le matériau se fait essentiellement par l'émission de la torche et celle de la voûte du four (par réverbération), et en partie également par convection des gaz chauds.

Les tours Martin modernes (fig. 37) sont susceptibles de traiter en une seule opération jusqu'à 500 tonnes d'acier. Ils sont constitués d'une voûte *3*, de parois avant et arrière et d'un fond limitant le creuset *1*, dans lequel se fait la fusion du minerai, et de régénérateurs *5-8*. La paroi antérieure est munie d'ouvertures par lesquelles se fait le chargement du four en minerai, tandis que par les ouvertures aménagées dans la paroi postérieure se fait la sortie de l'acier. Les parois latérales sont munies chacune de deux ouvertures pour l'injection du combustible gazeux et de l'air nécessaire pour la combustion. Par ces mêmes ouvertures, à l'aide de canaux on élimine vers les régénérateurs les produits de la combustion. A la partie inférieure du four se trouvent les régénérateurs avec garnissage en réfractaire (chapitre III, fig. 10), chauffé par les gaz. Ceux-ci possèdent une température voisine de 1600 °C lorsqu'ils quittent l'espace de fusion, tandis qu'à la sortie des régénérateurs leur température tombe jusqu'à 500-600 °C. L'avantage des régénérateurs est qu'ils permettent non

seulement d'utiliser d'une façon tout à fait rationnelle le combustible, mais d'atteindre encore une température élevée de la flamme (jusqu'à 1800 °C) et à l'intérieur de l'espace de fusion (jusqu'à 1700 °C).

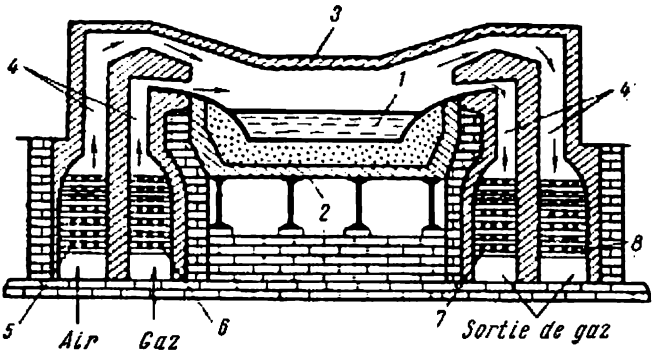


Fig. 37. Four Martin: *1* — creuset; *2* — sole; *3* — voûte; *4* — injection du combustible gazeux et de l'air et évacuation des gaz; *5,8* — régénérateurs.

Les fours tubulaires se présentent sous forme de chambres avec un grand nombre de tubes creux disposés au-dessus du foyer. Le mélange à chauffer, liquide ou gazeux, circule à l'in-

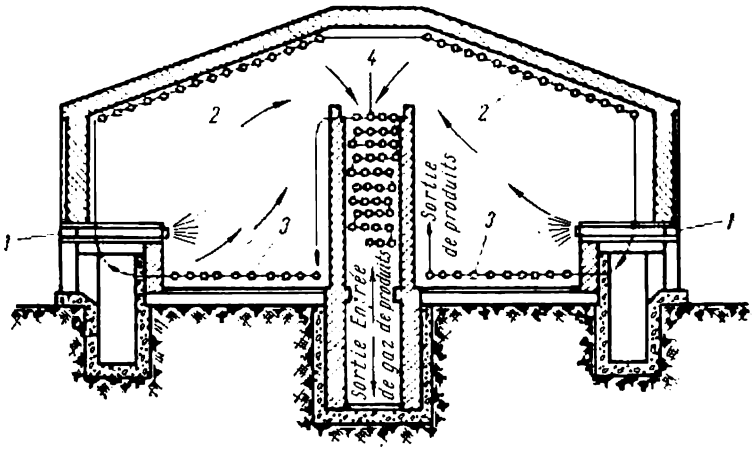


Fig. 38. Four tubulaire: *1* — gicleur pour combustible; *2* — tubes radiants de voûte; *3* — tubes radiants de sole; *4* — zone de convection

térieur des tubes à contre-courant par rapport aux gaz chauds provenant du foyer et chauffant des tubes extérieurement. L'intensité du chauffage est obtenue non seulement grâce à la grande vitesse de

circulation du mélange à l'intérieur des tubes, mais aussi grâce à la surface developpée de l'ensemble des tubes et par suite d'une grande différence de température (Δt). La chaleur est transmise à la matière à chauffer surtout par radiation, d'une part, de la flamme et, d'autre part, du revêtement surchauffé.

Ce type de four est essentiellement utilisé pour le traitement chimique des combustibles et la synthèse des matières organiques. Ces fours sont chauffés au combustible gazeux ou liquide. Dans le cas du cracking du pétrole, celui-ci arrive, préalablement chauffé ou non, dans un four à deux chambres (fig. 38) par les tubes de la zone de convection *4* où il est réchauffé par convection, passe ensuite dans les tubes de sole *3* et les tubes de voûte *2*, où le chauffage se fait par radiation, ensuite dans les tubes de voûte *2* de la deuxième chambre et sort enfin du four par les tubes de sole *3* de la deuxième chambre à température requise. La construction en voûte de sa chambre assure un chauffage uniforme de tout le système des tubes.

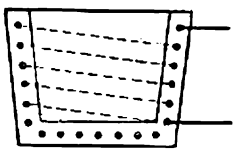


Fig. 39. Four à résistance à chauffage indirect

Parmi les fours électriques nous distinguerons les fours à résistance, à arc, à chauffage cobiné et les fours à induction (fig. 39-42).

Dans les fours à résistance à chauffage direct, le courant passe à travers le matériau à chauffer, celui-ci constituant une grande résistance électrique (chapitre XIV). Dans les fours à résistance à chauffage indirect (fig. 39), le courant passe dans des résistances constituées par des conducteurs en fil, en bande ou en barre et la chaleur produite est transmise au matériau à chauffer par l'émission de chaleur.

Dans les fours à arc à chauffage direct on fait jaillir un arc entre les électrodes au sein même du matériau à chauffer. Alors que dans les fours à arc à chauffage indirect (fig. 40), l'arc éclate entre deux éléctrodes et le chauffage du matériau se fait par la radiation de l'arc.

Dans les fours à chauffage combiné (fig. 41) le chauffage du matériau se fait aussi bien par l'arc que par le courant traversant le matériau à l'état solide ou fondu.

Dans les fours à induction le chauffage du matériau se fait soit par de courants induits dans le matériau même, soit par transmission de la chaleur due aux courants induits dans un résistor. Ces fours sont employés en métallurgie pour la fonte et la refonte des métaux. On les utilise aussi bien avec un noyau de fer placé au milieu du matériau à chauffer que sans noyau.

Un four à courant induit sans noyau (fig. 42) se présente sous forme d'une bobine d'induction à l'intérieur de laquelle se trouve déposé dans un creuset le métal (la charge) à fondre. La bobine est traversée par un courant alternatif créant un champ magnétique alternatif qui donne naissance dans la charge métallique à des courants turbulents, d'où dégagement de chaleur.

Dans les fours modernes on cherche toujours à obtenir, à côté d'échange maximum de masse et de chaleur, des rendements thermiques élevés et une qualité du produit la meilleure.

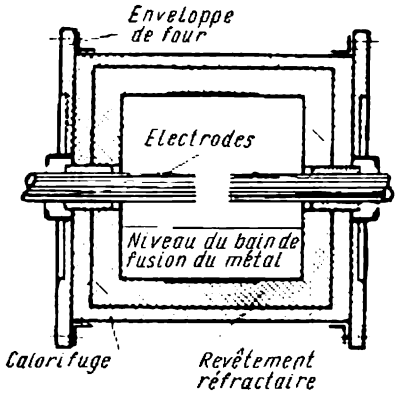


Fig. 40. Four à arc à chauffage indirect

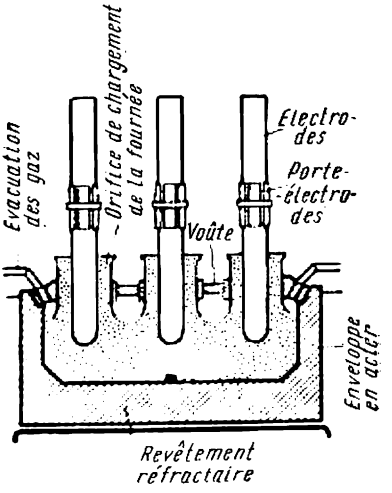


Fig. 41. Four électrique à chauffage combiné

Pour la construction de ce type de four on aura soin d'intensifier la circulation forcée des gaz, de réunir en un tout la chambre de combustion et l'espace de travail, de bien hermétiser toutes les ouvertures du four, de mécaniser et d'automatiser le plus possible son fonctionnement, d'enrichir le soufflage en oxygène, d'effectuer le processus thermique sous vide, sous haute pression ou en présence d'un gaz inerte. On emploie souvent un traitement mixte du point de vue énergétique et technologique : dans un même four on traite successivement plusieurs corps de façon à utiliser toute la chaleur disponible et tous les déchets de la fabrication. C'est le cas des hauts fourneaux modernes mécanisés au maximum avec conditionnement d'air alimentant le four, une pression élevée dans la zone du gueulard, utilisation des gaz du haut

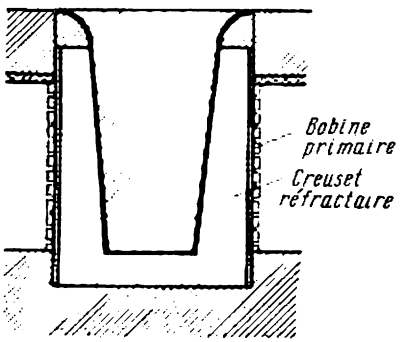


Fig. 42. Four à courant induit sans noyau

fourneau pour le chauffage et des scories dans la fabrication de matériaux de construction ou en tant qu'engrais.

A l'avenir l'emploi de températures supérieures à 2000 °C permettra de réaliser dans l'industrie chimique des réactions encore inconnues et d'obtenir aisément par réactions directes des produits qui, aujourd'hui, ne sont obtenus que difficilement à basse température (synthèse directe de NO, du cyanogène C_2N_2 à partir de ses éléments).

Pour cela il suffira d'employer des matériaux de construction à haute résistance thermique: bétons réfractaires, nouvelles substances à grande résistance à la chaleur, métaux et alliages spéciaux résistant à la fusion à haute température.

A l'heure actuelle, un des problèmes essentiels dans l'industrie moderne et, entre autre, en industrie chimique, est l'utilisation à l'échelle industrielle de l'énergie atomique, autrement dit, des températures surélevées.

CHAPITRE VIII

PROCESSUS CATALYTIQUES ET APPAREILLAGE

1. Importance et usage de la catalyse

L'emploi de catalyseurs est un des moyens les plus efficaces d'accélerer une réaction chimique. Dans les procédés industriels on les utilise de plus en plus.

Les réactions catalytiques obéissent aux lois essentielles de la chimie et de la thermodynamique, leur présence facilite un grand nombre de réactions chimiques. Effectivement en présence d'un catalyseur une réaction chimique peut se produire des miliers de fois plus vite et à des températures beaucoup plus basses, ce qui constitue un avantage essentiel des points de vue économique et énergétique.

Les catalyseurs sont largement utilisés dans la préparation d'un grand nombre de substances minérales industrielles: hydrogène, ammoniac, acides sulfurique et azotique. Ainsi qu'en chimie organique, en particulier dans les réactions de synthèse sous la forme d'oxydation, d'hydrogénation, de déshydrogénation, d'hydratation et de déshydratation. Dans la préparation de matières premières pour la synthèse de substances à poids moléculaire élevé: caoutchouc synthétique (butadiène, styrène, isobutylène), matières plastiques (méthanol, formaldéhyde, anhydride phtalique), colorants synthétiques, substances toxiques pour l'agriculture; dans les réactions de polymérisation et de polycondensation des substances monomères.

De même dans l'industrie du pétrole l'usage de catalyseurs est fréquent: cracking catalytique, isomérisation, aromatisation et alcoylation d'hydrocarbures, préparation de carburants liquides à partir de carburants solides par liquéfaction de ces derniers. Dans le tableau 6 on a fait figurer les principales réactions catalytiques industrielles groupées d'après leur type.

Tableau 6

Principaux types de réactions catalytiques

Applications industrielles	Produits obtenus	Catalyseurs utilisés
1. Réactions d'oxydation		
a) Oxydation totale		
de SO_2 en SO_3	Acide sulfurique	Platine, pentoxyde de vanadium
de CO en CO_2		Gopcalite (mélange complexe d'oxydes de manganèse, de cuivre, de cobalt et d'argent)
b) Oxydation partielle		
de l'ammoniac jusqu'au stade NO	Acide nitrique	Platine, oxydes de fer et de cobalt
du méthane par la vapeur d'eau	Gaz de synthèse (mélange de CO + + H_2)	Nickel
de CO par la vapeur d'eau (conversion du gaz de synthèse ou du gaz mixte)	Hydrogène et mélange d'hydrogène et d'azote	Oxydes de fer et de chrome
du méthane par l'air	Formaldéhyde	Cuivre, manganèse
de l'acétaldéhyde par l'air	Acide acétique	Sels de manganèse et de cobalt
c) Oxydation destructive *		
de la naphtaline	Anhydride phtalique	Pentoxyde de vanadium
II. Réactions d'hydrogénation, de réduction et de déshydrogénation		
Synthèse de l'ammoniac	Ammoniac	Fer
Hydrogénation d'huiles et de graisses liquides	Graisses solides	Nickel
Hydrogénation du benzène	Cyclohexane	Nickel, molybdène
Hydrogénation destructive de carburants solides et de carburants liquides lourds	Carburant liquide pour moteurs	Fer, molybdène, tungstène, leurs sulfures et oxydes
Réduction du nitrobenzène à l'état de vapeurs	Aniline	Cuivre, nickel
Déshydrogénation de l'éthylbenzène	Styrène	Oxydes de zinc, de chrome
Déshydrogénation du butane	Butadiène	Oxydes de chrome
Synthèse à base du gaz de synthèse (mélange de CO + H_2)	Essence synthétique, méthanol, syntol	Fer, cobalt, nickel

* L' on désigne ainsi une oxydation accompagnée d'une désagrégation du produit de départ et formation de nouveaux composés oxydés de poids moléculaire moins élevé.

Suite

Applications industrielles	Produits obtenus	Catalyseurs utilisés
III. Réactions d'hydratation, de déshydratation, d'hydrolyse et de polycondensation		
Hydratation de l'éthylène	Alcool éthylique	Acide sulfurique, acide phosphorique et ses sels
Hydratation de l'acétylène	Acétaldéhyde	Sulfates de mercure
Déshydratation de l'acide acétique	Anhydride acétique	Phosphates et carbonates de métaux alcalins et alcalinoterreux
Déshydratation de l'alcool éthylique	Oxyde d'éthyle	Acide sulfurique, oxyde d'aluminium
Hydrolyse du chlorobenzène	Phénol	Chlorure de magnésium
Polycondensation du phénol avec le formaldéhyde	Résines phénol-formaldéhydes	Acides minéraux et alcalis
IV. Réactions de cracking, d'isomérisation, d'alcoylation et de polymérisation		
Cracking catalytique du pétrole et de ses dérivés	Essence	Alumosilicates
Reforming	Hydrocarbures légers	Métaux non ferreux
Isomérisation du n-butane	Isobutane	Alumosilicates, chlorure d'aluminium et acide chlorhydrique
Alcoylation de l'isobutane par les butylènes	Isooctanes	Acide sulfurique
Alcoylation du benzène par le propylène	Cumène	Acide phosphorique
Polymérisation de l'éthylène	Polyéthylène	Triéthylaluminium et tétrachlorure de titane
Polymérisation de l'isobutylène	Polyisobutylène	Fluorure de bore
Polymérisation du tétrafluoréthylène	Polytétrafluoréthylène (téflon)	Persulfate de potassium

2. Nature et types de la catalyse

On désigne sous le nom de catalyse tout changement de vitesse des réactions chimiques ou leur excitation par l'action de corps appelés catalyseurs qui, tout en figurant dans une réaction, demeurent inaltérés après celle-ci. Ces corps ne sont pas liés stœchiométriquement aux corps réagissants.

Les catalyseurs peuvent être des substances gazeuses, liquides ou solides. Selon le principe d'état de phases, des substances en réaction et du catalyseur, on distinguera deux grou-

pes de réactions catalytiques: les réactions homogènes et les réactions hétérogènes. Dans les réactions catalytiques homogènes le catalyseur et les corps réagissants se trouvent à l'état d'une même phase: gazeuse ou liquide. Tandis que dans les réactions catalytiques hétérogènes les corps réagissants et le catalyseur se trouvent dans des phases différentes.

Dans le cas d'une catalyse microhétérogène, le catalyseur se trouve dans la phase liquide à l'état colloïdal ou macromoléculaire.

Si la présence du catalyseur au lieu d'activer une réaction, la freine, on dit que la réaction catalytique est négative alors que dans le cas contraire, c'est une réaction catalytique positive. Dans l'industrie, on utilise surtout ces dernières.

L'accélération d'une réaction due à la présence d'un catalyseur est essentiellement différente de celle due à la température, à la pression ou à la concentration des corps en présence. En effet, l'addition d'un catalyseur ne modifie ni l'énergie de la réaction, ni son état d'équilibre, mais permet seulement de l'atteindre plus facilement. Par contre, la présence d'un catalyseur favorise aussi bien une réaction directe qu'une réaction inverse.

En général, l'élévation de la température d'une réaction a pour effet d'accélérer sa vitesse en augmentant l'énergie des molécules sous l'influence de la chaleur extérieure. Par contre, sous l'effet d'un catalyseur la vitesse de la réaction augmente au compte d'une diminution de l'énergie d'activation ou bien la réaction se fait en chaîne (chapitre V) avec participation de catalyseurs. Cette diminution de l'énergie d'activation est due à ce qu'en présence d'un catalyseur, les réactions passent par un certain nombre de stades nécessitant pour leur réalisation une moindre consommation d'énergie que dans le cas de la réaction globale, sans la présence du catalyseur. Lorsque l'introduction d'un catalyseur entraîne une réaction en chaîne, l'accélération se fait au compte de certaines molécules apparaissant au cours de la réaction et possédant une grande charge d'énergie. Par exemple, l'action catalytique de l'eau sur l'oxydation de l'oxyde de carbone en présence d'un catalyseur se fait par développement de chaînes réactionnelles avec participation d'hydroxyles et d'atomes libres d'hydrogène.

Au cours d'une réaction en présence d'un catalyseur, ce dernier participera à la réaction en formant avec les corps en présence des composés actifs intermédiaires mais essentiellement instables qui, après leur décomposition, libéreront le catalyseur. Cependant, au bout d'un certain temps d'utilisation les propriétés du catalyseur se modifient et son activité faiblit. On dit que le catalyseur est « empoisonné » et perd son activité première.

L'activité d'un catalyseur s'exprimera par son effet accélérateur sur une réaction donnée; cette activité dépend d'un certain nombre de facteurs: composition chimique du catalyseur, étendue et état physique de sa surface, température.

Du point de vue technologique, l'activité d'un catalyseur s'exprimera par l'augmentation relative de la constante de vitesse de réaction en présence du catalyseur à une température donnée. Il en résultera que plus l'activité d'un catalyseur est grande, moins élevée sera la température à laquelle on pourra mener la réaction, d'où économie de chaleur. D'autre part, la température à laquelle un catalyseur solide commence à agir dépendra de la valeur de son activité. Or, cette température d'allumage correspond à la température minima à laquelle une réaction donnée se fait suffisamment vite pour satisfaire aux exigences de l'industrie. En outre, plus l'activité d'un catalyseur est grande, plus basse sera la température d'allumage et plus grand sera le rendement en produit dans le cas de réactions exothermiques. En ce qui concerne la construction et le fonctionnement des appareils travaillant par contact, la diminution de la valeur de cette température d'allumage leur sera toujours avantageuse. En effet, plus la marge de températures de travail (différence entre la température d'allumage et la température maxima tolérée pour une réaction donnée) sera grande plus simple sera la construction de l'appareil, moins élevée la température de chauffage préalable du mélange et plus stable le régime technologique du processus.

On désignera donc par catalyseur « empoisonné » l'état d'un catalyseur qui a perdu partiellement ou totalement son activité sous l'influence de substances étrangères appelées toxiques de contact. L'action toxique de ces substances est spécifique à chaque catalyseur et peut être réversible ou non. Dans le premier cas, la perte de l'activité est temporaire et durera tout le temps que les substances toxiques seront présentes dans la zone de la réaction. Alors que dans le cas d'une altération irréversible, la perte d'activité sera prolongée même lorsque les substances étrangères ne figureront plus dans le mélange et le catalyseur devra être soit régénéré, soit remplacé. C'est pourquoi dans l'industrie, afin de prolonger l'usage des catalyseurs cherchera-t-on toujours à obtenir les matières premières le plus possible exemptes de substances toxiques de contact.

D'autres causes encore peuvent être à l'origine de la diminution d'activité des catalyseurs solides: diminution de la surface active du catalyseur solide en cas de frittage, de dépôt sur le catalyseur de matières solides ou poussiéreux provenant des corps en réaction, destruction mécanique du catalyseur.

L'action de la plupart des catalyseurs est rigoureusement spécifique. Autrement dit, il n'existe pas de catalyseur universel capable d'activer la vitesse de n'importe quelle réaction chimique. La vitesse de chaque groupe de réactions analogues et plus souvent encore d'une réaction bien déterminée ne peut être accrue que par un catalyseur bien défini. Il en résulte que les catalyseurs agissent par voie sélective, c'est-à-dire qu'ils peuvent accélérer la vitesse d'une réaction donnée sans pour cela influencer en quoi que ce soit une réaction voisine, ayant lieu simultanément à partir des mêmes corps réagissants. L'action

sélective d'un catalyseur est basée sur le fait que le catalyseur donné agit différemment sur les réactions variées. Sous l'influence d'un catalyseur les vitesses relatives des réactions successives ou parallèles intermédiaires de la réaction globale peuvent changer et, par suite, varie le sens même de la réaction. Par conséquent, à l'aide de réactions catalytiques sélectives on arrive à modifier le sens d'une réaction chimique, autrement dit, à la diriger. Exemple: oxydation de l'ammoniac dans la préparation de l'acide nitrique. Dans cette réaction le platine jouant le rôle de catalyseur, augmente brusquement la vitesse de la réaction principale, c'est-à-dire l'oxydation de l'ammoniac jusqu'au stade d'oxyde azotique:

$$4NH_3 + 5O_2 = 4NO + 6H_2O + Q.$$

Cette réaction est une des plus brèves parmi les réactions catalytiques: il suffit des 0,0001 de seconde pour produire une oxydation totale de l'ammoniac jusqu'au stade d'oxyde azotique.

Par contre, les réactions secondaires nocives donnant naissance à l'oxyde azoteux et à l'élément azote:

$$4NH_3 + 4O_2 = 2N_2O + 6H_2O + Q$$

et

$$4NH_3 + 3O_2 = 2N_2 + 6H_2O + Q$$

ne sont pas activées en présence du platine, mais plutôt étouffées. C'est seulement grâce à l'application d'une catalyse sélective subtile qu'on est parvenu à obtenir à partir de l'alcool éthylique le butadiène, corps de base pour la fabrication du caoutchouc synthétique.

On désigne sous le nom de réaction a u t o c a t a l y t i q u e une réaction dans laquelle le rôle de catalyseur est joué soit par un des corps entrant en réaction, soit par un des produits de la réaction. Ainsi, dans les réactions en chaîne (chapitre V) les substances autocatalytiques sont les radicaux libres qui apparaissent au cours de la réaction. De même dans les réactions de décomposition de substances explosives, ainsi que dans la plupart des réactions de combustion et de polymérisation, une partie des réactions qui se produisent peuvent être considérées comme étant des réactions autocatalytiques. Exemple: les réactions de réduction du nickel et du cuivre à partir de leurs oxydes par l'hydrogène sont catalysées par le métal à l'état naissant.

Pour l'excitation d'une réaction en chaîne, on introduit dans le mélange réactionnel un catalyseur spécial appelé — i n i t i a t e u r. Celui-ci entrant en réaction avec les corps en présence déterminera la naissance de la chaîne et l'apparition de premiers radicaux libres. Par contre, pour couper une chaîne (chapitre V), on utilisera des catalyseurs négatifs qui contribueront à la recombinaison des radicaux libres en molécules saturées. Contrairement aux catalyseurs ordinaires, les initiateurs sont consommés au cours de la réaction.

3. Réactions catalytiques homogènes et hétérogènes

Réactions catalytiques homogènes. Dans les réactions catalytiques homogènes l'action du catalyseur se manifestera par la formation avec les corps en présence de composés intermédiaires qui peuvent être isolés et décelés par l'analyse.

En outre, dans le cas de réactions catalytiques homogènes en milieu liquide les ions hydrogènes, les groupements hydroxyles, les ions des sels et des substances qui contribuent à la formation des radicaux libres peuvent jouer le rôle de catalyseur.

L'interaction a c i d o - b a s i q u e consiste en un transfert des protons du catalyseur vers le corps réagissant (cas de catalyseurs acides), ou bien du corps vers le catalyseur (cas de catalyseurs basiques). Ensuite, au cours des stades ultérieurs de la réaction, le proton se déplacera dans le sens opposé et le catalyseur sera régénéré. A ce type appartiennent les réactions d'hydratation, de déshydratation, d'hydrolyse, d'estérification, de regroupement à l'intérieur de la molécule et d'autres réactions en solutions activées par des catalyseurs acides ou basiques. Une des méthodes de synthèse de l'alcool éthylique consiste, par exemple, à hydrater l'éthylène par l'acide sulfurique. Dans ce cas, l'acide sulfurique joue le rôle de catalyseur en formant avec l'éthylène dissous dans l'acide des composés intermédiaires, sous la forme d'éthers-oxydes, par exemple :

$$CH_2=CH_2+H_2SO_4=CH_3-CH_2-OSO_3H.$$

Ensuite, par hydrolyse des éthers-oxydes il se forme de l'alcool éthylique et le catalyseur sous la forme d'acide sulfurique sera régénéré :

$$CH_3-CH_2-OSO_3H+H_2O=C_2H_5OH+H_2SO_4.$$

Dans les réactions d ' o x y d o r é d u c t i o n, l'interaction intermédiaire est liée au transfert successif d'électrons du corps réagissant vers le catalyseur et, de ce dernier, vers un autre corps en réaction. A ce groupe appartiennent certaines réactions d'oxydation, d'hydrogénation et de déshydrogénation en solution dans lesquelles le rôle de catalyseur est dévolu aux ions des sels de métaux à valence variable et aux substances facilement oxydables et réductibles. Exemple: oxydation de l'ion SO_3^{--} en une solution de sels de fer ou de manganèse, utilisée pour régénérer l'acide sulfurique à partir des solutions de décapage.

Les réactions catalytiques homogènes en phase gazeuse dans lesquelles les corps réagissants et le catalyseur sont à l'état gazeux, sont pratiquement peu employées. Comme exemple, citons l'oxydation du méthane en formaldéhyde catalysée par l'air et accélérée par la présence des oxydes d'azote, l'oxydation de l'anhydride sulfurique en présence d'oxydes d'azote dans la préparation de l'acide sulfurique par la méthode des chambres ou des tours *. Dans ce cas l'oxydation

* L'oxydation de SO_2 se fait généralement en phase liquide.

de SO_2 se fait en partie en phase gazeuse par formation avec le catalyseur — peroxyde d'azote de composés intermédiaires et la régénération ultérieure du catalyseur:

$$SO_2 + NO_2 \rightleftarrows SO_3 + NO$$

$$2NO + O_2 \rightleftarrows 2NO_2.$$

La vitesse des réactions catalytiques homogènes dépend d'un certain nombre de facteurs: activité du catalyseur, température, concentration du catalyseur et des corps entrant en réaction, intensité du brassage. D'après les lois générales de la chimie, étudiées précédemment (chapitre IV), la vitesse d'une réaction catalytique croît avec la concentration des corps en présence et la température. Le brassage n'intervient d'une manière favorable que dans le cas de présence des gradients de concentrations des corps réagissants et du catalyseur. La vitesse d'une réaction catalytique croît proportionnellement à la concentration du catalyseur dans le cas où ce dernier est en faible quantité, tandis que dans le cas de grandes masses du catalyseur, l'influence d'un accroissement de celui-ci sur le rendement de la réaction ira comme pour un excès d'un des corps réagissants suivant une courbe décroissante (fig. 17, chapitre IV). Le choix du catalyseur pour un processus industriel donné dépendra essentiellement de son activité. Pour l'interaction acido-basique l'activité d'un catalyseur augmentera avec sa constante de dissociation.

Réactions catalytiques hétérogènes sont beaucoup plus utilisées que les réactions homogènes. Le catalyseur peut être soit une substance liquide activant une réaction entre liquides ou gaz non miscibles, soit un corps solide dans une réaction entre corps liquides ou gazeux. Cependant, la plupart des réactions catalytiques entre substances gazeuses se produisent en présence de catalyseurs solides.

Les diverses théories expliquant le mécanisme selon lequel se fait une réaction catalytique en présence d'un catalyseur solide sont exposées en détail dans les cours de chimie physique et les monographies traitant la catalyse. En somme, ce mécanisme est semblable à celui des réactions catalytiques homogènes, c'est-à-dire que la réaction est accélérée du fait qu'elle trouve une voie nouvelle exigeant une moindre énergie d'activation. Cette voie nouvelle apparaît sous forme de réactions intermédiaires entre les corps réagissants et le catalyseur. Dans le cas de réactions hétérogènes les composés intermédiaires apparaissent à la surface du catalyseur ne constituant pas de phase séparée.

Le processus catalytique en présence d'un catalyseur solide passe généralement par les stades suivants:

1) diffusion de corps réagissants vers la surface du catalyseur;

2) adsorption activée (chimisorption) par la surface du catalyseur avec formation de composés chimiques superficiels résultant de la réaction des corps en réaction avec le catalyseur;

3) réarrangement d'atomes avec formation de composés complexes entre les corps et le catalyseur:

4) désorption du produit formé de la surface du catalyseur ;
5) diffusion du produit au milieu des corps réagissants.

Dans le cas d'un catalyseur solide poreux, aux stades déjà mentionnés, s'ajoutent la diffusion des corps à travers les pores du catalyseur et celui du produit formé dans le sens inverse.

Un des stades importants d'une réaction catalytique est l'adsorption activée qui, étant de nature chimique, dépend des liaisons de valence, autrement dit, la vitesse d'adsorption activée croît avec la température selon la même loi qui régit la vitesse d'une réaction chimique ordinaire.

Etant donné que le mécanisme même du phénomène de la catalyse, c'est-à-dire la nature et la force des liens qui s'établissent entre les composés superficiels et le catalyseur, n'est pas encore bien connu, le choix du catalyseur pour une réaction donnée se fait uniquement d'une façon empirique. Cependant, l'étude approfondie des réactions catalytiques nous permet d'expliquer le mode d'action des catalyseurs solides en fonction de leur structure ionique. C'est ainsi, qu'aujourd'hui, il est permis d'avancer que l'action catalytique est une action d'échange d'électrons et de protons (ions positifs), autrement dit pareillement à une action catalytique homogène dans laquelle se produisent des phénomènes d'oxydo-réduction ou d'interaction acido-basique. En outre il est possible qu'à certains stades des réactions catalytiques il y ait simultanément des transitions électroniques et protoniques. Dans le cas de réactions d'oxydo-réduction, il faut que le catalyseur solide ait une structure électronique bien définie pour chaque réaction. Ainsi pour les métaux leur activité est déterminée par la structure de la couche électronique en position α.

La plupart des catalyseurs solides industriels (oxydes de métaux et métaux récouverts d'une pellicule supérficielle d'oxyde : sulfures, polymères organométalliques) appartiennent à la classe des semi-conducteurs ; leur action catalytique est déterminée par des phénomènes électroniques prenant naissance dans les semi-conducteurs. En effet, le réseau cristallin du catalyseur semi-conducteur renferme un nombre déterminé d'électrons libres et de lacunes (espaces du réseau non remplis par des électrons) participant à la réaction catalytique et faisant office de valences libres, aussi bien positives que négatives. La structure cristalline du catalyseur peut être considérée comme étant un « polyradical » possédant des valences libres. De ce fait, le rapport entre les différentes formes d'adsorption activée (chimisorption) dépend de la quantité relative des électrons et des lacunes. Dans une adsorption activée les électrons des corps réagissants se lient aux électrons et aux lacunes du catalyseur solide en formant un système unique au compte des valences libres de surface.

De même que dans les réactions catalytiques homogènes, les réactions d'oxydo-réduction (réactions d'oxydation, de réduction, d'hydrogénation et de déshydrogénation) sont caractérisées par l'échange d'électrons entre les corps réagissants et le catalyseur.

Tandis que les réactions basées sur l'échange protonique sont analogues à la catalyse acido-basique homogène c'est le type de réaction qui a lieu au cours des processus de cracking, d'alcoylation, d'hydratation, d'hydrochloruration et d'isomérisation en utilisant comme catalyseurs l'oxyde d'aluminium, les alumosilicates, les oxydes hydratés de tungstène, les composés silico-zirconiens, des porteurs solides imprégnés de sels acides ou d'acides. Les cationites possèdent également des propriétés catalytiques acido-basiques (chapitre II et XIX).

L'activité d'un catalyseur solide dépend non seulement de sa composition chimique, mais aussi du moyen par lequel ce catalyseur a été obtenu. Effectivement, la nature et la grandeur de sa surface, ainsi que sa porosité influent énormément sur son activité.

La vitesse du processus et le rendement d'un catalyseur, c'est-à-dire la quantité du produit formé à sa surface par unité de temps et par unité de volume du catalyseur augmentent avec la surface spécifique du catalyseur (la surface de l'unité de son volume). Bien souvent la supérficie interne représentée par la surface globale des parois des pores d'un catalyseur dépasse des milliers de fois la surface externe de ses grains. C'est la raison pour laquelle la plupart des catalyseurs sont obtenus sous forme de grains, de tablettes, de granulés, d'anneaux, de filets minces à structure poreuse et non homogène, puisque l'activité d'un catalyseur est d'autant plus grande que sa surface est hétérogène. Un autre point important à signaler, c'est l'existence dans un catalyseur de centres actifs, c'est-à-dire de portions de surface douées d'une activité accrue. Ces centres peuvent être considérés comme des groupements d'atomes à faible liaison avec la surface extérieure du catalyseur, et de ce fait plus susceptibles à des échanges électroniques et protoniques. Par conséquent, toute réaction d'adsorption débutera toujours sur ces centres actifs.

La vitesse d'une réaction catalytique hétérogène est représentée par l'ensemble des vitesses relatives de divers stades de catalyse, et peut être limitée par la vitesse du plus lent d'entre eux ; parfois, le stade le plus lent est une interaction chimique qui a lieu à la surface du catalyseur ; dans d'autres cas, ce sont des processus par diffusion.

Il en résulte que l'ordre dans lequel se fera une réaction catalytique ne coïncidera presque jamais avec sa molécularité répondant à son équation chimique. C'est ainsi, par exemple, que la vitesse de la synthèse catalytique de l'ammoniac

$$N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3$$

sera donnée par l'équation du premier ordre (chapitre X), comme étant une réaction limitée par l'adsorption activée monomoléculaire de l'azote sur le catalyseur.

Quant à la vitesse de chacun des stades successifs elle dépendra des paramètres technologiques du processus considéré et avant tout de l'activité du catalyseur et de la température. A mesure que la tem-

pérature croît, la vitesse des phénomènes de diffusion croît moins vite que celle des réactions chimiques. La vitesse de diffusion extérieure croît avec l'intensité du brassage (turbulence), alors que celle de la diffusion intérieure croît avec l'augmentation de la surface du catalyseur, c'est-à-dire avec sa porosité et la réduction de dimensions de ses grains. Disons également que la vitesse des phénomènes de diffusion et des réactions cinétiques augmente avec les concentrations C_1 et C_2 des corps en présence ainsi qu'avec la pression P. D'autre part, l'activité d'un catalyseur change avec la composition chimique des corps réagissants.

Si, dans le cas de réactions réversibles, la durée de contact du catalyseur avec les corps augmente, la vitesse de réaction diminue, tandis que le rendement augmente tout comme dans les réactions ordinaires sans la présence de catalyseur (fig. 16, chapitre IV).

Pour un catalyseur d'activité donnée la température suivant laquelle se fait la réaction est le facteur le plus important du point de vue pratique. Ainsi, pour des réactions à régime cinétique, une élévation de la température accroîtra toujours sa vitesse pour atteindre son état d'équilibre et, à mesure que la température augmente, le rendement d'équilibre $x_{éq.}$ ira en croissant pour les réactions endothermiques et en décroissant pour les réactions exothermiques. Par suite, les lois relatives aux variations de la vitesse globale d'une réaction (rendement réel x d'une réaction) sont tout à fait différentes en ce qui concerne les réactions exothermiques et les réactions endothermiques.

En effet, dans le cas de réactions endothermiques le rendement croît sans cesse avec la température; citons l'exemple de la réaction du méthane avec les vapeurs d'eau en présence du nickel comme catalyseur:

$$CH_4 + H_2O = CO + 3H_2 - Q \text{ [*]}.$$

Les variations du taux de conversion x du méthane, c'est-à-dire le rendement en CO et en hydrogène en fonction de la température et de la concentration des produits sont représentées par les courbes de la figure 43. Ce rendement augmente avec la température. Dans le cas d'une consommation stœchiométrique de la vapeur d'eau (courbe *1*), la conversion de la totalité du méthane au moment de l'état d'équilibre ne pourra être obtenue qu'à une température supérieure à 900 °C. Par contre, en augmentant la concentration de la vapeur d'eau il sera possible, à des températures moins élevées de déplacer l'équilibre de la réaction vers la droite (courbes *2* et *3*). On arrive au même résultat en augmentant la pression sous laquelle se fait la réaction.

Dans les réactions endothermiques le rendement réel x varie de la même façon que le rendement d'équilibre. Toutes conditions égales, ce rendement, à basses températures, est nettement inférieur au rendement d'équilibre et se rapproche de ce dernier pour des températures élevées (courbe *1g*). Par conséquent, pour atteindre dans les réactions

endothermiques la plus grande vitesse de réaction et le plus grand taux de conversion il suffira de mener la réaction à sa température maxima.

Ces régularités sont encore vrais pour un grand nombre de réactions catalytiques endothermiques: conversion d'hydrocarbures à la vapeur d'eau, déshydrogénation d'hydrocarbures, leur déshydratation.

Dans le cas de réactions exothermiques réversibles le rendement d'équilibre diminuera sans cesse à mesure que la température augmentera, tandis que le rendement réel à basse température ira en croissant, et en décroissant à température élevée en passant par un maximum correspondant à sa température optima (fig. 18, chapitre IV). La valeur absolue du rendement maximum et sa température optima correspondante varient en fonction de l'activité du catalyseur, de la concentration des corps réagissants, mais, dans tous les cas, la température optima baissera toujours à mesure que le taux de conversion augmentera.

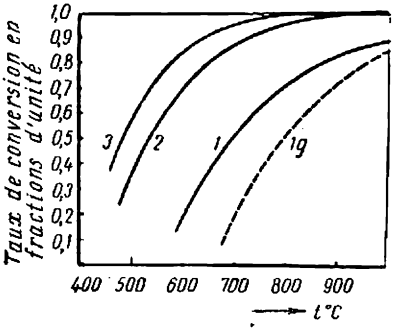


Fig. 43. Courbes représentant le taux de conversion (x) du méthane en fonction de la température et de la composition initiale du mélange gazeux (pour le cas de réactions endothermiques): courbe *1* — mélange initial de composition: CH_4: H_2O = 1 : 1; courbe *2* — CH_4: H_2O = 1 : 2; courbe *3* — CH_4: H_2O = 1 : 3; courbe *1g* — CH_4: H_2O = 1 : 1

Ce que nous venons d'exposer peut être représenté graphiquement (courbes des fig. 44 et 45). Les courbes de la figure 44 représentent les variations du rendement en fonction de la température et de la durée de contact τ * avec le catalyseur pour un catalyseur ayant une température d'allumage bien déterminée, toutes conditions de régime technologique étant égales. Le rendement d'équilibre $x_{éq.}$ varie selon la courbe d'équilibre. Tandis que le rendement réel x varie avec la durée de contact avec le catalyseur $\tau_1 > \tau_2 > \tau_3 > \tau_4 > \tau_5$ selon les courbes correspondantes. En joignant les points correspondants aux rendements maximums on obtient une courbe qui caractérise les rendements optimums; d'après cette courbe nous voyons que pour obtenir une vitesse de réaction et un taux de conversion maximums il suffira, au fur et à mesure que la durée de contact τ avec le catalyseur et le rendement x augmentent, de diminuer la température de la réaction.

Les courbes de la figure 54 représentent les variations du rendement x en fonction de la température t, et des activités $A_1 > A_2 > A_3$

* Au lieu de la durée de contact τ avec le catalyseur, on utilise souvent son inverse v, appelé vitesse volumétrique. Cette vitesse est égale au rapport de la quantité de gaz utilisée pendant une heure au volume du catalyseur et s'exprime en $m^3/m^3 \cdot h$ ou 1/h.

de divers catalyseurs à température d'allumage différente la durée de contact τ avec chaque catalyseur étant constante.

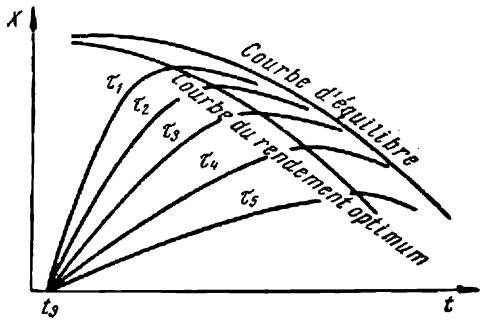


Fig. 44. Courbes de rendement (x) d'une réaction exothermique en fonction de la température et de la durée de contact avec le catalyseur $\tau_1 > \tau_2 > \tau_3 > \tau_4, \tau_5$ (p, c_1, c_2... = const.)

Ces lois restent encore vraies pour toutes les réactions exothermiques réversibles entre gaz y compris les réactions catalytiques industrielles telles que les réactions d'hydrogénation, d'oxydation, d'hydratation et autres. Les courbes des figures 44 et 45 sont caractéristiques pour les réactions de synthèse le l'ammoniac, d'oxydation catalytique de SO_2, de conversion de l'oxyde de carbone, d'oxydation de l'éthylène en oxyde d'éthylène, de synthèse d'hydrocarbures par hydrogénation de CO.

Dans l'industrie lors des réactions catalytiques réversibles l'emploi de la p r e s s i o n est un des procédés commodes pour augmenter le rendement des réactions qui se font avec diminution de volume des produits gazeux. La pression devient alors un facteur d'autant plus déterminant que l'activité du catalyseur et le rendement d'équilibre sont faibles ; exemple : synthèse de l'ammoniac, du méthanol. Le rendement en ammoniac en fonction de la pression est représenté par les courbes de la figure 47 (chapitre X). L'allure de ces courbes est bien caractéristique pour nombre de réactions catalytiques entre gaz avec diminution de leur volume.

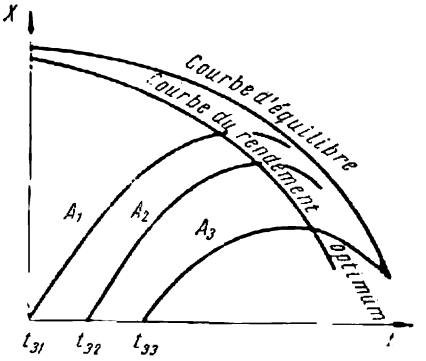


Fig. 45. Rendement (x) d'une réaction exothermique en fonction de la température et des activités $A_1 > A_2 > A_3$ de divers catalyseurs ; (τ, P, C_1, C_2 = const.)

Pour un certain nombre de réactions catalytiques qui se passent avec augmentation considérable de volume des produits gazeux l'augmentation du rendement d'équilibre peut être obtenue en diminuant la pression de la réaction. C'est le cas des réactions de déshydrogénation et de déshydratation réalisées sous vide (préparation du styrène, du butadiène par décomposition catalytique de l'alcool éthylique).

L'influence favorable des concentrations élevées des corps réagissants que nous avons déjà examinée pour le cas des réactions ordinaires (chapitre IV), l'est également pour les réactions catalytiques; néanmoins, de telles concentrations élevées ne sont pas toujours admissibles en pratique du fait de la difficulté de refroidir suffisamment l'appareil porté à haute température sous

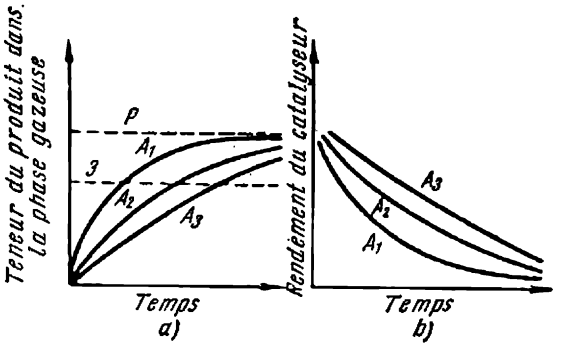


Fig. 46. (*a*) Courbes de rendement en produit gazeux et (*b*) courbes de rendement de l'appareil en fonction de la durée de contact avec le catalyseur; la droite *1* représente la teneur en produit d'équilibre et la droite *2* la teneur en produit fixée. *A* — activité du catalyseur: $A_1 > A_2 > A_3$ (t, P, C_1, C_2 = const.)

l'influence de la grande chaleur dégagée par la réaction, ainsi que par suite de la diminution de l'activité du catalyseur (oxydation de SO_2), ou même du risque d'explosion (oxydation de NH_3).

Quant à l'influence de la durée de contact τ avec le catalyseur ou de sa valeur inverse — vitesse volumétrique du gaz — elle est à peu près la même pour la plupart des réactions catalytiques. En effet, le rendement en produit ou sa teneur dans la phase gazeuse augmente avec la durée de contact (fig. 46); par contre, le rendement de l'appareil diminue. Ceci peut s'expliquer par le fait suivant: à mesure que la durée de contact diminue la quantité totale de gaz à traiter dans l'appareil augmente beaucoup plus que ne diminue la concentration du produit dans le gaz final. Par conséquent, plus l'activité d'un catalyseur ($A_3 < A_2 < A_1$) et la température sont faibles, plus grande sera la durée de contact avec le catalyseur pour atteindre le degré de conversion donné.

4. Propriétés et modes de préparation des catalyseurs solides

Les catalyseurs solides industriels, appelés aussi agents de contact, sont rarement des corps simples; pour la plupart du temps ils sont constitués par un mélange complexe de corps dont

l'ensemble forme ce que l'on appelle une masse de contact. Dans cette masse certains corps jouent le rôle de catalyseur proprement dit, alors que d'autres ne sont que des substances activatrices ou des éléments porteurs.

On désigne par substances activatrices ou promotrices des substances qui, par leur présence, augmentent l'activité d'un catalyseur. Par exemple, pour la préparation de l'acide sulfurique en présence d'une substance de contact à base de pentoxyde de vanadium les substances activatrices seront les oxydes des métaux alcalins. Le mode d'action des substances activatrices est assez compliqué et son mécanisme reste encore à préciser. On peut toutefois essayer de l'expliquer par l'interaction des additifs avec le catalyseur, ayant pour le résultat la formation soit de composés chimiques possédant une grande activité catalytique, soit de solutions solides à structure électronique correspondant par cela même à une activité catalytique accrue. Dans d'autres cas la substance activatrice augmente la surface de contact du catalyseur ou sa résistance à la chaleur, ou bien le protégé contre l'action nuisible des substances toxiques de contact.

Les éléments porteurs sont des substances inertes, poreuses, à point de fusion élevé, sur lesquelles le catalyseur est appliqué d'une façon ou d'une autre. Ces porteurs sont utilisés pour accroître la surface de contact du catalyseur pour communiquer à la masse de contact une structure poreuse, pour élever sa résistance mécanique, la préserver du frittage ou d'une recristallisation éventuelle sous l'action des hautes températures, ainsi que pour diminuer son prix de revient dans les cas où le catalyseur est un corps rare tel que le platine. Parfois les éléments porteurs agissent aussi en tant que substances activatrices. Comme éléments porteurs on utilise la pierre ponce, l'amiante, le silicagel, la kieselguhr, les substances céramiques, le kaolin, le charbon et un grand nombre de différents sels.

L'activité d'un catalyseur est fonction non seulement de sa composition chimique, mais également du mode par lequel il a été préparé, de la dimension et de la porosité de ses grains de la dimension et de la nature de ses pores.

Tout catalyseur doit être préparé compte tenu des conditions dans lesquelles il devra travailler. Les catalyseurs industriels devront satisfaire aux conditions suivantes: être suffisamment actifs, avoir une grande stabilité vis-à-vis des toxiques de contact, être bon marchés, posséder des propriétés permettant de les utiliser dans les appareils de contact, c'est-à-dire grande résistance mécanique et thermique, avoir une certaine conductibilité thermique.

La condition la plus difficile à réaliser c'est la résistance aux toxiques de contact. Jusqu'à maintenant le seul moyen d'y parvenir consiste en une purification très poussée des corps qui entrent en réaction, ainsi que par l'élimination des poussières qui se déposent souvent sur la surface du catalyseur et y forment une couche isolante diminuant ainsi son activité. C'est pourquoi à la plupart des installa-

tions industrielles catalytiques sont annexés des systèmes de purification plus ou moins compliqués mais toujours très encombrants destinés à purifier les gaz avant leur entrée dans les appareils de réaction.

Les méthodes les plus usuelles de préparation des catalyseurs consistent à déposer sur les éléments porteurs une couche de métal sous forme de son hydroxyde ou de son carbonate (catalyseur précipité); à décomposer par la chaleur certains sels, ou encore, par fusion simultanée de plusieurs corps avec lixiviation ultérieure de l'un d'eux (catalyseur à ossature), par imbibition du porteur poreux d'une solution de catalyseur.

On obtient ainsi une masse pâteuse ou pulvérulente qui sera ensuite pressée, moulée, granulée et, enfin, fractionnée sous forme de granules, tablettes, grains. Le catalyseur est préparé aussi sous forme de très fins filets à base d'alliages de plusieurs métaux (toile de platine et de rhodium pour l'oxydation de l'ammoniac). Dans le cas de réactions avec catalyseur à l'état de suspension, ce dernier est employé sous forme de grains ou de billes de 0,5 à 3 mm de diamètre.

5. Appareillage utilisé pour les réactions catalytiques

Pour les réactions catalytiques homogènes les appareils ne présentent pas de traits particuliers; en effet, dans un milieu homogène les réactions catalytiques se font sans aucune difficulté et ne nécessitent aucun appareil de construction spéciale.

Dans le cas de réactions catalytiques homogènes en phase gazeuse, on utilise des chambres, des colonnes, des échangeurs de chaleur tubulaires, etc... Par exemple, l'oxydation homogène de SO_2 par les oxydes d'azote en présence d'un mélange d'acide sulfurique et de nitrose se fait en phase liquide et, partiellement, en phase gazeuse dans l'espace libre du garnissage des tours (chapitre IX).

La déshydratation de l'acide acétique à l'état de vapeur en présence de vapeurs de triéthylphosphate est réalisée dans des appareils de réaction tubulaires chauffés aux gaz brûlés circulant dans les espaces intertubulaires.

Les réactions catalytiques homogènes en phase liquide se font généralement dans des appareils de réaction munis de différents systèmes d'agitateurs. Exemple: la réaction de polycondensation du phénol et de l'aldéhyde en solution aqueuse en présence de l'acide chlorhydrique comme catalyseur a lieu dans des réacteurs à malaxeurs mécaniques (fig. 185).

En ce qui concerne les appareils destinés aux réactions catalytiques hétérogènes et, en particulier, les appareils de contact dans lesquels la réaction se fait entre gaz en présence de catalyseur solide, il en existe un grand nombre de types et ils seront d'une construction spécifique. Ce type d'appareil devra fonctionner d'une façon c o n-

tinue, assurer un rendement élevé de la réaction, satisfaire aux exigences technologiques du processus afin de se rapprocher le plus possible du régime thermique optimum du système.

Ces appareils peuvent être classés selon l'état de phase des corps en présence et du catalyseur, le mode de leur contact mutuel ou encore d'après la construction des échangeurs de chaleur. D'après l'état de phase on distinguera :

I. Milieu réagissant gazeux ; catalyseur solide

1) Appareil de contact à contact superficiel (les parois, les tubes, les grilles de l'appareil sont en matière catalytique).

2) Appareil de contact avec catalyseur sous forme de couche filtrante.

3) Appareil de contact avec catalyseur sous forme de couche en suspension.

4) Appareil de contact avec catalyseur à l'état de poussière mobile.

II. Milieu réagissant liquide ; catalyseur solide

1) Appareil à catalyseur immobile.

2) Appareil à catalyseur à l'état de suspension.

3) Appareil à catalyseur dispersé dans le liquide.

4) Appareil à agitateurs.

III. Réactions entre gaz et liquides ; catalyseur liquide ou suspension du solide dans le liquide

1) Colonne de remplissage (contact entre gaz et liquide par une pellicule).

2) Colonne à barbotage (barbotage du gaz dans le liquide ou dans une suspension du solide dans le liquide).

3) Réacteurs à agitateurs.

IV. Réactions entre liquides non miscibles ; catalyseur liquide

1) Appareils à agitateurs.

Etant donné que dans l'industrie on rencontre surtout les appareils du premier groupe, c'est-à-dire les appareils de contact, il sera donc intéressant de les examiner de plus près.

Dans les appareils de contact à contact superficiel le catalyseur sous forme de tube ou de grille est traversé par le courant de gaz. Ces appareils sont toutefois moins employés que ceux dans lesquels le catalyseur se trouve sous forme d'une couche filtrante ou à l'état de suspension. En effet, dans ces derniers appareils la surface de contact du catalyseur étant assez limitée, ils sont surtout utilisés pour les réactions exothermiques rapides en présence de catalyseur très actif permettant d'atteindre un rendement se rapprochant du rendement théorique. Dans ces conditions les réactions se font en présence de faible quantité de catalyseur.

Le schéma de principe d'un appareil de contact à catalyseur en forme de grille est représenté sur la figure 47. A l'intérieur de l'appareil *1* se trouve fixées horizontalement l'une au-dessus de l'autre une série de grilles *2* en métal ou alliage catalytique vis-à-vis de la réac-

tion considérée. La durée de contact du gaz avec les grilles est de l'ordre de 0,001 à 0,0001 fraction de seconde. Ces appareils sont de conception simple et à rendement élevé. On les emploie pour les réactions d'oxydation de l'ammoniac en présence de grilles de platine et de rhoidum, pour la synthèse de l'acétone à partir de l'alcool isopropylique sur des grilles en argent, pour l'oxydation de l'éthanol en présence de grilles en cuivre ou en alliage platine-argent. Toutes ces réactions peuvent être reproduites en utilisant des catalyseurs moins actifs mais meilleur marchés dans les appareils à couche filtrante ou fluidisée du catalyseur.

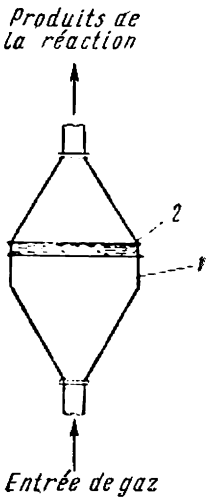


Fig. 47. Appareil de contact à catalyseur très actif sous forme de grille: *1*—enveloppe; *2* — grilles de catalyseur

A l'heure actuelle on utilise surtout les appareils à catalyseur à couche filtrante pouvant être appliqués pour n'importe quel type de réaction catalytique. Le catalyseur est déposé soit sur les plateaux sous forme de grille, soit à l'intérieur des tubes formant dans les deux cas une couche immobile à travers laquelle circule le courant de gaz réagissant. Le catalyseur se présente sous forme de grains, tablettes ou granulés de dimensions diverses mais de diamètre jamais inférieur à 4-5 mm, car, pour des dimensions plus faibles la résistance hydraulique de la couche augmente brusquement et son frittage devient plus facile.

La quantité de catalyseur dans l'appareil, la hauteur et le nombre de couches, ainsi que leur disposition dépendent de l'activité du catalyseur, du type de la réaction, des conditions d'échange de chaleur. Plus l'activité d'un catalyseur est grande, avec rendement d'équilibre et vitesse de réaction élevés, moins grande sera la quantité et l'épaisseur des couches du catalyseur.

Les particularités de construction des appareils dépendent essentiellement du principe de fonctionnement des échangeurs de chaleur. En effet, le point le plus délicat dans la construction de ces appareils réside dans le maintien de la température optima de réaction pendant toute la durée de celle-ci.

Pour les réactions endothermiques, il est nécessaire qu'il y ait constamment un apport de chaleur vers la zone de la catalyse; en outre, pour beaucoup de réactions catalytiques, afin d'éviter des réactions secondaires, il est indispensable de pouvoir diriger très minutieusement le régime thermique du processus. De ce point de vue les réactions exothermiques réversibles nécessitant une évacuation de chaleur de la zone de réaction variable selon la hauteur de l'appareil et son utilisation ultérieure sont les plus délicates à mener dans des conditions les meilleures.

Parmi les appareils à couche filtrante non pourvus d'échangeur de chaleur le plus simple est celui qui fonctionne sous régime adiabatique, dans lequel la température de la réaction est réglée en agissant exclusivement sur la composition chimique et la température du mélange gazeux entrant dans l'appareil. Ce type d'appareil est utilisé a) pour des réactions exothermiques irreversibles en présence de catalyseur très actif sous couche mince (fig. 48), exemple: préparation du formaldéhyde par oxydation du méthanol; b) pour des réactions exothermiques avec faible dégagement de chaleur et rendement d'équilibre peu élevé (fig. 49). Dans ce cas, étant donné la faible activité du catalyseur, sa quantité peut être assez grande et les couches atteindre plusieurs mètres de hauteur. Autrefois, ces appareils étaient utilisés pour la conversion de l'oxyde de carbone, l'hydratation directe de l'éthylène. Tout en étant de construction simple, on ne peut, toutefois avec ces appareils, atteindre des températures de réaction optima; c'est la raison pour laquelle on les a remplacés par des appareils avec échange de chaleur.

Il existe plusieurs moyens pour réaliser dans les appareils de contact un échange de chaleur; remarquons, en outre, que du point de vue constructif les systèmes d'évacuation de chaleur de l'appareil et son amenée dans celui-ci sont identiques pour le cas des réactions exothermiques et endothermiques. Nous donnons ci-dessous une classification éventuelle des appareils de contact à couche filtrante selon le mode d'évacuation d'amenée de chaleur:

I. Appareil de contact à évacuation ou amenée de chaleur périodique.

II. Appareil de contact à échangeurs de chaleur externes.

III. Appareil de contact à échangeurs de chaleur internes:

1. A plateaux (évacuation de chaleur par étages):

a) échangeurs de chaleur situés entre les plateaux;

b) système de refroidissement par frigorigènes complémentaires placés entre les plateaux.

2. Tubulaires (évacuation ou amenée de chaleur continue):

a) catalyseur placé à l'intérieur des tubes;

b) catalyseur placé dans l'espace intertubulaire.

IV. Appareil de contact comportant plusieurs systèmes différents d'échange de chaleur.

Les appareils du premier groupe, à échange de chaleur périodique, sont surtout utilisés pour les réactions catalytiques endothermiques. Ils ne sont qu'à une seule couche filtrante, leurs parois épaisses sont recouvertes intérieurement de réfractaire, les grilles sont de construction massive (fig. 49). En tant qu'appareil travaillant à haute température ils sont isolés du milieu extérieur par un calorifuge. Ces appareils fonctionnent de la façon suivante: on

envoie alternativement dans l'appareil un courant de corps réagissants et un fluide de transfert thermique constitué par les gaz brûlés, la vapeur d'eau surchauffée ou l'air ; ce fluide de transfert thermique traverse la couche de catalyseur déposé sur la grille et réchauffe le catalyseur, la grille et les parois réfractaires de l'appareil jusqu'à la température de la réaction, ensuite on envoie un courant de corps réagissants. Le catalyseur, la grille et les parois réfractaires jouent évidemment le rôle d'accumulateur de chaleur. Parfois, afin d'accroître encore le pouvoir accumulateur de l'appareil et la durée de son fonctionnement, on place sur la grille, au-dessous du catalyseur, une couche supplémentaire de matière inerte de transfert thermique. Ce type d'appareil était utilisé autrefois pour les réactions de deshydrogénation d'hydrocarbures, de cracking catalytique et de bien d'autres réactions endothermiques qui nécessitaient une régénération du catalyseur. En effet, au cours des réactions de pyrogénation des composés organiques telles que ; cracking, déshydrogénation, etc... une couche de suie et de substances résineuses se déposait sur le catalyseur et l'on était obligé de le régénérer après chaque cycle d'opérations. C'est pourquoi, dès que la couche du catalyseur *3* (fig. 49) commence à se refroidir par suite d'une réaction endothermique, on arrête l'amenée des hydrocarbures et à l'aide d'un éjecteur on évacue de l'appareil les produits de la réaction et on le fait traverser par un courant d'air chaud. Au cours de ce passage d'air, la suie et les substances résineuses sont brûlées, le catalyseur régénéré et sa température ramenée à la valeur initiale. La chaleur dépensée au cours des réactions endothermiques et celle perdue à l'extérieur sont récupérées par la chaleur produite par la combustion de la suie, ainsi que par celle fournie par les gaz préalablement réchauffés entrant dans l'appareil. Ces appareils sont à faible rendement et sont peu à peu remplacés par ceux dans lesquels le catalyseur se trouve sous forme de couche fluidisée.

Dans les appareils de contact à échangeurs de chaleur externes l'échange de température se fait dans les intervalles de temps qui séparent deux périodes de contact.

Sur la figure 50 on a representé le schéma de principe d'un appareil de ce type, caractéristique d'ailleurs pour les réactions exothermiques réversibles. Le gaz frais est tout d'abord réchauffé dans l'échangeur de chaleur « a » aux dépens des produits de la réaction issus de l'appareil, ensuite traverse successivement l'espace intertubulaire des échangeurs de température « b » et « c », se réchauffe jusqu'à la température du début de la réaction catalytique (température d'allumage $t_{al.}$).

Ensuite le mélange gazeux traverse successivement les couches du catalyseur déposé dans les appareils de contact et à l'intérieur des tubes des échangeurs de température. Les variations de température et du taux de conversion qui ont lieu tout le long de ce passage du mélange gazeux sont représentées sur le diagramme de la figure 51.

Dans le cas d'un calorifugeage convenable de l'appareil, chaque couche *1*, *2*, *3* du catalyseur (fig. 50) est le siège d'une élévation adiabatique de la température proportionnellement à l'accroissement du taux de conversion (droites *1*, *2*, *3* de la fig. 51). Dans les appareils *1*, *2*, *3* (fig. 50), la quantité du catalyseur augmente progressivement

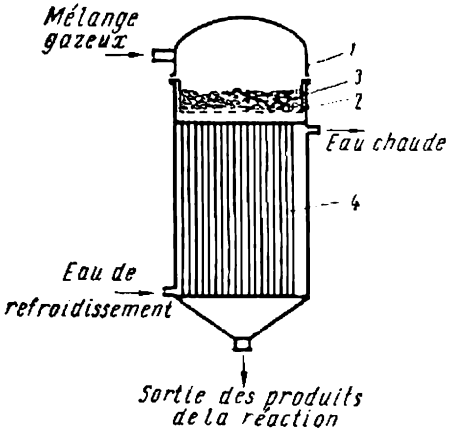


Fig. 48. Appareil de contact à catalyseur très actif dépourvu d'échangeur de chaleur: *1* — enveloppe; *2* — grille; *3* — couche du catalyseur; *4* — réfrigérant pour refroidissement rapide des produits de la réaction

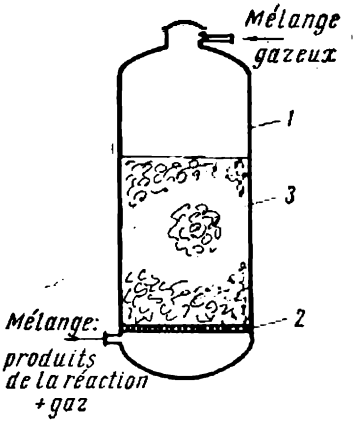


Fig. 49. Appareil de contact dépourvu d'échangeur de chaleur destiné aux réactions à faible dégagement de chaleur: *1* — enveloppe; *2* — grille; *3* — catalyseur

dans le même ordre, tandis que le taux de conversion dans chacune des couches *1*, *2*, *3* (fig. 51) diminue progressivement, ce qui correspond à la loi d'action de masse (courbes de la fig. 46). Le refroidissement du mélange gazeux dans les échangeurs *c*, *b*, *a* (fig. 50) est representé par les droites *c*, *b*, *a* (fig. 51). Dans chacune des couches du catalyseur le taux de conversion est limité par l'intersection des adiabatiques avec la courbe d'équilibre et le rendement maximum atteint dans la première couche n'est égal qu'à une valeur $x_1 = x_{éq.}$ Par conséquent, plus le nombre d'étages de contact avec le catalyseur et celles du refroidissement intermédiaire sont élevés, plus grand sera le rendement du produit et la réaction se rapprochera davantage de son régime optimum. Actuellement, étant donné leur grand encombrement, ces installations sont de plus en plus délaissées.

Dans les installations de contact modernes les échangeurs de température sont le plus souvent disposés dans les appareils à plateaux entre les couches mêmes du catalyseur.

Appareil de contact à plateaux est le type le plus répandu parmi les appareils de contact. Le principe de fonctionnement de cet appareil est le suivant: réchauffage ou refroidisse-

ment du gaz entre les couches du catalyseur déposé sur les plateaux à l'aide de fluides de transfert thermique ou de système de refroidissement différents à l'intérieur même de l'appareil.

Le schéma de fonctionnement d'un appareil de contact à plateaux pour les réactions exothermiques est représenté sur la figure 52. Entre les plateaux perforés *1* sur lesquels est déposé le catalyseur *2*

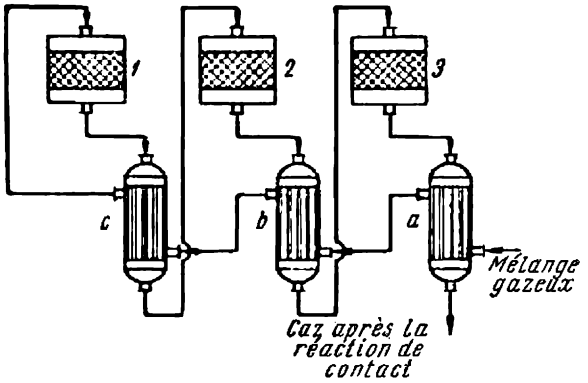


Fig. 50. Schéma d'une réaction de contact à étages multiples avec échangeurs de chaleur extérieurs: *1, 2, 3* — appareils de contact; *a, b, c* — échangeurs de chaleur

sont montés les échangeurs de chaleur *3*. Dans certains appareils de ce type l'épaisseur des couches du catalyseur va progressivement en augmentant des couches supérieures vers les couches inférieures, c'est-à-dire dans le sens du déplacement du courant gazeux, autrement dit l'épaisseur d'une couche donnée est plus grande que celle qui se trouve immédiatement au-dessus (fig. 50), tandis que la hauteur des échangeurs de chaleur au contraire va en diminuant, puisqu'à mesure que le taux de conversion augmente, la vitesse de réaction diminue ainsi du reste que la quantité de chaleur dégagée.

Dans l'espace intertubulaire des échangeurs de chaleur circule de bas en haut le courant de gaz frais refroidissant les produits de la réaction et s'échauffant lui-même jusqu'à la température du début de la réaction.

Dans un appareil de contact la marche du processus peut être représentée par un diagramme semblable à celui de la figure 51. A l'intérieur des couches du catalyseur le gaz se transforme et se réchauffe adiabatiquement aux dépens de la chaleur de la réaction, alors qu'à l'intérieur des tubes des échangeurs il se produit au contraire son refroidissement. L'échange de chaleur se fait à contre-courant, c'est-à-dire que le gaz le plus froid refroidit les produits de la réaction juste avant la dernière étage de contact. Une utilisation plus complète de la chaleur de réaction avec diminution de la température jusqu'à

la température finale $t_f < t_{al}$ (température d'allumage) a lieu dans l'échangeur externe. Le refroidissement intermédiaire se faisant entre les périodes de contact peut parfois être réalisé à l'aide de réfrigérants à eau disposés entre les couches du catalyseur (fig. 53).

Dans un certain nombre de processus catalytiques le refroidissement intermédiaire peut être également obtenu par l'amenée supplémentaire de l'un des corps réagissants entre deux périodes de contact. Ce corps réagissant supplémentaire peut être un gaz froid, de l'air, de la vapeur d'eau. Exemple : conversion catalytique du gaz mixte utilisée dans la préparation de l'ammoniac synthétique. Le rendement en hydrogène en présence d'un excès de vapeur d'eau augmente suivant la réaction : $CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2 + Q$. C'est la raison pour laquelle on emploie des appareils de contact (convertisseurs, fig. 54) dans lesquels le gaz est refroidi et saturé de vapeur d'eau par l'évaporation de l'eau dans l'évaporateur *2*. L'évaporateur est disposé entre les couches du catalyseur de feroxyde *1* et se présente sous la forme d'un plateau à remplissage en matière inerte dans laquelle l'eau est injectée à l'aide de gicleurs.

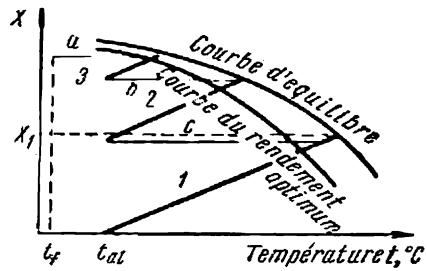


Fig. 51. Courbes d'une réaction de contact à 3 étages avec refroidissement intermédiaire du gaz en fonction du taux de conversion et de la température : *1, 2, 3* — adiabates de conversion ; *a, b, c* — refroidissement du gaz

Dans les appareils de contact à plateaux l'évacuation de chaleur se fait par étapes ; la réaction catalytique et l'échange de chaleur se font isolément par étapes successives.

Dans les appareils de contact tubulaires l'échange de chaleur se fait d'une façon continue en même temps que la réaction catalytique. Les appareils à catalyseur disposé à l'intérieur des tubes sont utilisés aussi bien pour les réactions endothermiques qu'exothermiques. Dans le premier cas, les gaz brûlés chauds sont envoyés dans l'espace intertubulaire réchauffant ainsi les tubes contenant le catalyseur. Parfois ce type d'appareil est construit à la façon d'un échangeur de chaleur tubulaire avec catalyseur déposé à l'intérieur des tubes et dont le tout est isolé dans une maçonnerie (fig. 55), ou bien, à la façon d'un four tubulaire dont les tubes remplis de catalyseur sont disposés sur toute la périphérie interne du four tandis que le carburant, gaz ou mazout, brûle dans le foyer situé au centre. Le mélange de corps réagissants gazeux circule par les tubes remplis de catalyseur à contre-courant du fluide de transfert thermique, s'échauffant jusqu'à la température de réaction ; la chaleur des gaz brûlés sortants du four est utilisée pour réchauffer aussi bien les corps réagissants que l'eau alimentant les chaudières. Sur ce principe sont

construits les appareils de contact pour la déshydrogénation du butane, la préparation du butadiène par décomposition de l'alcool éthylique, la conversion catalytique du méthane (premier stade).

Au cours des réactions exothermiques dans les appareils tubulaires, l'échange de chaleur se fait entre le catalyseur et le gaz froid avant qu'il entre en réaction. Le catalyseur est placé soit à l'intérieur des tubes où il est refroidi par le gaz, soit dans l'espace intertubulaire.

Le schéma de la figure 56 représente un appareil de contact avec catalyseur déposé à l'intérieur des tubes. Les gaz entrant dans l'appareil de bas en haut lèchent les tubes ouverts à leur partie supérieure contenant le catalyseur pénètrent dans les tubes et descendent à travers la couche du catalyseur à contre-courant du fluide frigorigène. L'évacuation de la chaleur de réaction a lieu d'une façon continue tout au long de celle-ci. Malgré tout, le régime thermique dans ces appareils est loin d'atteindre le régime optimum et souvent même est moins bon que dans les appareils à plateaux. Pour qu'au cours d'une réaction de contact la diminution de la température se fasse doucement, il faut que l'évacuation de la chaleur soit non uniforme à travers la couche du catalyseur, autrement dit, il faut qu'au début de la couche du catalyseur la quantité de chaleur évacuée soit beaucoup plus grande qu'à la fin, car la vitesse de réaction et, par conséquent, le dégagement de la chaleur de réaction diminue en même temps que le degré de conversion croît. Une telle répartition d'échange de chaleur n'est pas atteinte dans les appareils tubulaires simples, c'est pourquoi la partie supérieure et, tout particulièrement, la partie moyenne des tubes sont sujettes à la surchauffe, tandis que la partie inférieure se refroidit à une température à laquelle l'action du catalyseur devient faible. Ainsi, par suite d'un régime thermique ne répondant pas au régime optimum, le rendement du catalyseur, c'est-à-dire la quantité de produit obtenu par unité de volume du catalyseur est faible.

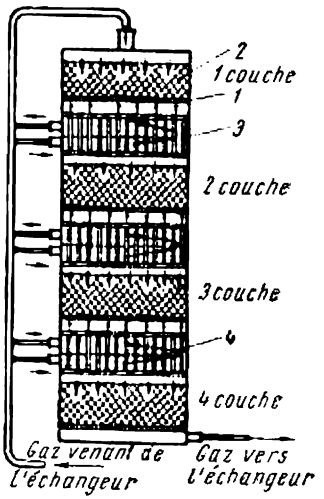


Fig. 52. Appareil de contact à plateaux avec échangeurs de température internes: *1* — plateau perforé (grille); *2* — catalyseur; *3* — échangeur de température interne; *4* — cloison

Les appareils de contact à doubles tubes d'échange de température à catalyseur déposé dans l'espace intertubulaire sont de construction plus réussie et d'un emploi plus courant. Ces doubles tubes d'échange de température (fig. 57) traversent la masse du catalyseur *1* déposé sur la grille *2*. Le mélange gazeux entrant dans l'appareil

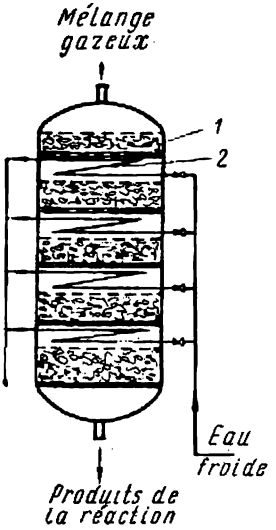


Fig. 53. Appareil de contact à plateaux avec réfrigérants à eau disposés entre les couches du catalyseur: *1* — couche du catalyseur; *2* — réfrigérant à eau

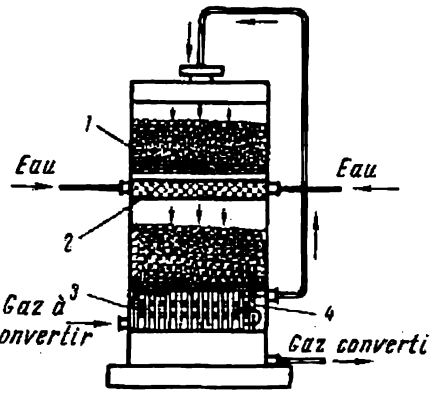


Fig. 54. Appareil de contact (convertisseur) avec injection d'eau entre les couches du catalyseur: *1* — plateaux avec catalyseur; *2* — évaporateur; *3* — échangeur de température; *4* — cloison

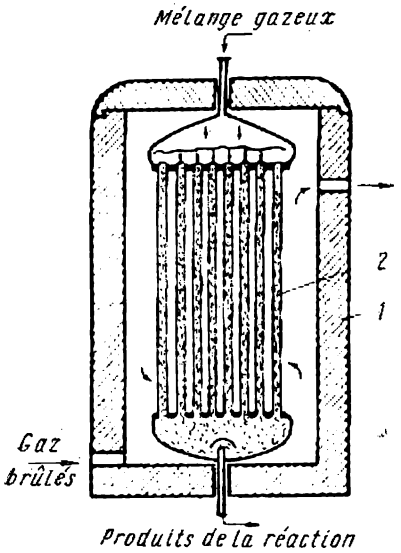


Fig. 55. Appareil de contact tubulaire avec catalyseur déposé à l'intérieur des tubes et chauffage à l'aide de gaz brûlés: *1* — fourrure de réfractaire; *2* — tubes avec catalyseur

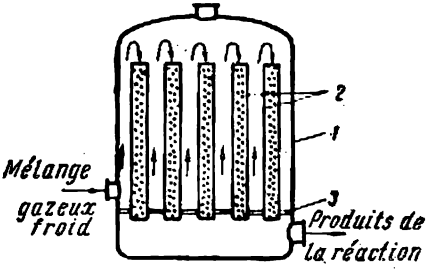


Fig. 56. Appareil de contact tubulaire avec catalyseur déposé à l'interieur des tubes: *1* — enveloppe; *2* — tubes avec catalyseur; *3* — grille tubulaire

passe d'abord dans les tubes intérieurs *3*, ensuite dans l'espace annulaire *5* situé entre les tubes intérieurs et extérieurs *4*. Au cours de ce passage le gaz est réchauffé aux dépens de la masse de contact jusqu'à la température de la réaction et pénètre ensuite dans la couche du catalyseur. Un exemple d'appareil de ce type nous est fourni par la colonne utilisée pour la réaction de synthèse de l'ammoniac à pression moyenne (chapitre X, fig. 75).

Dans les appareils à doubles tubes d'échange de chaleur l'évacuation de la chaleur et la répartition de la température le long de l'épaisseur de la couche du catalyseur se rapprochent davantage des conditions optima que dans les appareils tubulaires simples. Cependant là encore ces appareils présentent certains points faibles: répartition irrégulière de la chaleur dans le plan horizontal de l'appareil, évacuation insuffisamment rapide de la chaleur du catalyseur, encombrement excessif des éléments d'échange de température réduisant ainsi le volume utile occupé par le catalyseur.

Souvent dans la construction des appareils de contact on utilise des dispositifs combinés d'échange de chaleur. On construit, par exemple, des appareils à disposition à la fois tubulaire et à plateaux avec catalyseur déposé aussi bien à l'intérieur des tubes que sur les plateaux, à tubes disposés entre les plateaux et léchés par le mélange gazeux (fig. 58); des appareils à plateaux avec à la fois différentes méthodes de refroidissement entre deux périodes de contact.

Dans les appareils combinés à étages multiples on arrive à obtenir un régime thermique se rapprochant beaucoup plus du régime optimum qu'avec d'autres types d'appareils à couche filtrante. Cependant, les appareils de contact à couche filtrante possèdent tous les mêmes inconvénients dus à ce que le catalyseur reste en position immobile rendant ainsi impossible d'augmenter éventuellement son activité.

Ces inconvénients sont les suivants:

1. Les différents éléments de la couche filtrante du catalyseur, grains et granules, ne doivent pas avoir un diamètre inférieur à 4-6 mm, autrement la résistance hydraulique de la couche filtrante augmente brusquement. La surface intérieure des gros éléments du catalyseur étant mal utilisée le rendement de celui-ci diminue.

2. Dans le cas d'un catalyseur immobile ses éléments peuvent à la longue fuser ou se tasser amenant ainsi un accroissement de la résistance hydraulique et une baisse de son rendement.

3. Les catalyseurs à grains poreux ayant une faible conductibilité thermique la vitesse de transmission de chaleur de la couche active vers la surface d'échange de chaleur est faible. Par suite, il est impossible, à partir d'un catalyseur immobile, d'obtenir une évacuation rapide de la chaleur ainsi qu'une répartition uniforme de la température sur le plan horizontal de la couche immobile. On aurait pu cependant arriver à évacuer rapidement la chaleur en disposant des réfrigérants à eau ou à air à l'intérieur même de la masse du catalyseur; toutefois, étant donné la faible conductibilité thermique de la masse

immobile du catalyseur ce moyen est somme toute peu efficace car, au voisinage des réfrigérants le catalyseur « s'éteint », c'est-à-dire sa température tombe brusquement et la réaction se bloque.

4. D'autre part, par suite du mauvais échange de chaleur dans la couche filtrante du catalyseur il n'est guère possible de maintenir la température au niveau voulu et de mener la réaction à son régime thermique optimum. C'est pourquoi au cours des réactions exothermiques, au fur et à mesure que la réaction de contact se poursuit, au lieu d'une baisse de température, comme cela aurait dû être d'après la courbe des températures optima (fig. 44 et 45), on observe au contraire une élévation de celle-ci. Or, l'absence de régime thermique optimum a pour conséquence de diminuer l'activité du catalyseur.

C'est la raison pour laquelle ces dernières années les appareils à couche filtrante du catalyseur sont progressivement remplacés par les appareils à catalyseur sous la forme de couche fluidisée supprimant tous les défauts signalés ci-dessus et permettant de simplifier beaucoup la construction des appareils de contact. Dans ces appareils le catalyseur est utilisé sous forme de grains fins de dimension allant de 0,5 à 1,5 mm. Les grains fins du catalyseur forment la couche fluidisée dans le courant gazeux ou liquide des corps réagissants. Pour cela le mélange gazeux est envoyé dans l'appareil de bas en haut à travers une grille contenant le catalyseur à une vitesse telle que les grains du catalyseur se mettent en agitation et toute la masse immobile devient une masse fluidisée. Dans une couche fluidisée les grains se déplacent continuellement en tout sens rappelant un liquide en ébullition, d'où le nom de couche en ébullition donné parfois à cet état physique de la couche.

Le schéma de principe de ce type d'appareil est reproduit sur la figure 59. Ces appareils possèdent une ou plusieurs grilles *3* de répartition du mélange gazeux qui les traverse depuis le bas mettant ainsi la masse du catalyseur *4* déposé sur les grilles à l'état fluidisé. Les produits gazeux de la réaction sortent par la partie supérieure évasée de l'appareil. Cet évasement est prévu pour retenir les particules du catalyseur emportées par le courant gazeux. L'évacuation de la chaleur du catalyseur se fait à l'aide de réfrigérants à eau *5* disposés à l'intérieur des couches. Ce système d'échange de température permet une évacuation rapide et facilement réglable de la chaleur des différents niveaux de la masse. Par un choix judicieux de la superficie échangeuse de chaleur dans chacune des couches on arrive à se rapprocher d'assez près de la courbe des températures optima de réaction. La construction de ce type d'appareil ainsi que du système d'échangeurs de chaleur est simple et ne nécessite aucune installation volumineuse et encombrante d'échangeurs de chaleur intermédiaires internes ou externes ; en outre, la superficie totale d'échange de chaleur est sensiblement plus faible que celle des appareils à couche filtrante. Cette construction simplifiée et cette réduction du système échangeur de chaleur ont été rendues possibles par suite des propriété-

tés particulières de la couche fluidisée. En effet, grâce à un continuel mouvement des particules solides la transmission de chaleur se fait par convection et la température à travers toute l'épaisseur de la masse

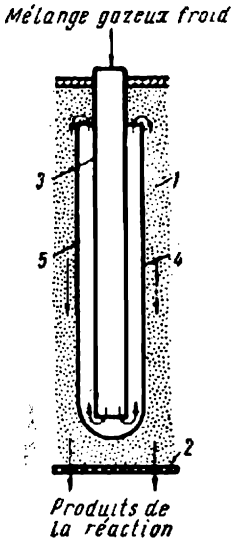


Fig. 57. Tube échangeur de chaleur à paroi double: *1* — catalyseur; *2* — plateau perforé (grille); *3* — tube échangeur de chaleur intérieur; *4* — tube échangeur de chaleur extérieur; *5* — espace annulaire

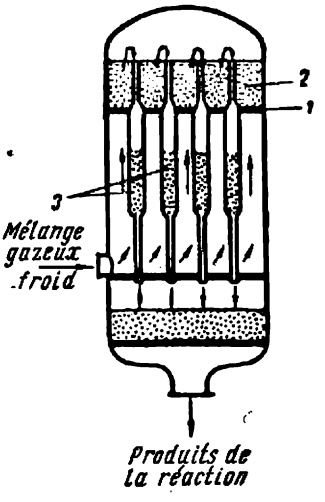


Fig. 58. Appareil de contact à double disposition du catalyseur sur plateaux et à l'intérieur des tubes: *1* — plateau; *2* — catalyseur; *3* — tubes avec catalyseur

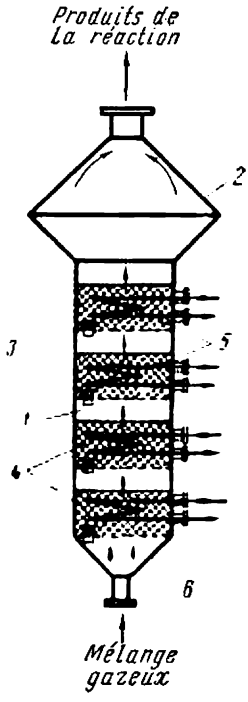


Fig. 59. Appareil de contact à multiples couches fluidisées du catalyseur: *1* — partie cylindrique de l'appareil; *2* — partie évasée; *3* — grille à calottes pour répartir le mélange gazeux; *4* — couche fluidisée du catalyseur; *5* — réfrigérant à eau; *6* — cône répartiteur du mélange gazeux

du catalyseur se maintient à peu près uniforme. En outre, le coefficient de transmission de chaleur de la couche fluidisée vers la surface échangeuse de chaleur est des dizaines de fois supérieure à celui des couches filtrantes. D'où, d'une part, facilité d'éliminer rapidement la chaleur sans courir le risque d'éteindre la masse de contact et,

d'autre part, possibilité de traiter des mélanges gazeux concentrés sans pour cela surchauffer le catalyseur. De cette façon il n'est plus guère nécessaire de réchauffer au préalable jusqu'à la température d'allumage du catalyseur le mélange gazeux entrant dans l'appareil puisque ce mélange se réchauffe au contact de la masse du catalyseur grâce à la grande conductibilité thermique de ce dernier. D'autre part, grâce aussi aux conditions isothermiques existant dans chacune des couches fluidisées, il devient facile d'automatiser la régulation thermique du processus.

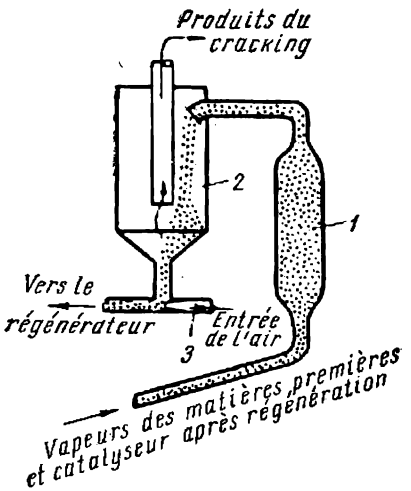


Fig. 60. Appareil de contact pour cracking catalytique à courant de catalyseur à l'état de fines poussières en suspension: *1* — appareil de contact; *2* — capteur du catalyseur; *3* — éjecteur

Un des avantages les plus marqués de la couche fluidisée réside en ce que l'action du catalyseur devient plus active du fait de la diminution de la dimension des particules et, par suite, de l'utilisation plus complète de la surface intérieure du catalyseur.

Une des conditions essentielles de l'emploi des couches fluidisées est que les catalyseurs utilisés soient très solides, très stables à l'usure, qu'ils aient une structure à grains fins, par conséquent, les catalyseurs utilisés dans les couches immobiles ne peuvent pas convenir à cet usage.

Les appareils à couche fluidisée sont couramment employés pour les processus endothermiques: déshydrogénation d'hydrocarbures, hydroforming (déshydrogénation et déshydrocyclisation de paraffines), cracking catalytique. Au cours de ces réactions dans les appareils à couche fluidisée du catalyseur, la source de chaleur est constituée soit par le mélange préalablement réchauffé des corps réagissants gazeux, soit par le catalyseur lui-même.

Dans les processus exigeant la régénération du catalyseur, l'emploi de la couche fluidisée non seulement active la réaction, mais permet également de la mener d'une façon continue par suite de l'agitation continuelle des éléments du catalyseur entre les parois de l'appareil de contact et le régénérateur.

Dès que dans un appareil à couche mobile du catalyseur la vitesse de déplacement du mélange gazeux augmente, il se crée un c o u r a n t d u c a t a l y s e u r e n s u s p e n s i o n. Dans ce cas les fines particules du catalyseur se déplacent en même temps que le courant gazeux et sont emportées au dehors par la partie supérieure de l'appa-

reil *1* (fig. 60). La plus grande partie de la masse du catalyseur est retenue dans des cyclones *2* et de là, à l'aide de l'éjecteur *3*, est dirigée vers les régénérateurs.

Le point faible des appareils de contact à catalyseur mobile réside dans la difficulté de séparer entièrement les poussières du catalyseur du courant gazeux. En outre, dans ces installations les dispositifs de captage des poussières du catalyseur, cyclones, électrofiltres, sont particulièrement encombrants.

Quant aux réactions entre corps liquides en présence d'un catalyseur solide, leur emploi dans l'industrie est assez restreint. Dans ce cas, le catalyseur, de même que pour les réactions entre gaz, est constitué par une barre fixe, une couche filtrante sous forme de granules, une couche fluidisée ou un courant du catalyseur en suspension. Le mélangeage du catalyseur avec les corps réagissants peut se faire également dans des cuves ou des autoclaves munis d'agitateurs.

Les appareils dans lesquels ont lieu les réactions entre corps liquides en présence de catalyseur solide l'on n'utilise généralement pas d'échangeurs de chaleur intérieurs; la chaleur de réaction étant evacuée par le mélange liquide contenant les produits de la réaction. Parfois les réacteurs sont munis d'une chemise de chauffage à la vapeur d'eau ou chemise de refroidissement au moyen de l'eau courante. Comme exemples de réactions catalytiques de ce type on peut citer certaines réactions de polymérisation d'hydrocarbures en présence de catalyseurs métalliques (sodium, potassium, lithium) ou de leurs sels, en particulier la polymérisation du butadiène en présence de sodium en barre ou en suspension, ainsi que la polymérisation de l'isobutylène en présence du chlorure d'aluminium comme catalyseur.

Les appareils pour les processus catalytiques entre corps gazeux et liquides en présence de catalyseur liquide ou catalyseur représenté par une suspension de solide dans un liquide sont beaucoup plus utilisés. Dans ces appareils il y a barbotage du corps gazeux dans le liquide qui contient le catalyseur en dissolution ou en état de suspension. Ces appareils se présentent généralement sous la forme de colonnes creuses à barbotage, à la partie inférieure desquelles est amené le corps gazeux, tandis que le liquide contenant le catalyseur est amené dans le barboteur soit, également, par le bas, soit par la partie supérieure de l'appareil. De nombreuses réactions nécessitent à ce que le catalyseur soit constamment régénéré. C'est pourquoi, une fois la réaction achevée, le mélange liquide, contenant le catalyseur, est dirigé vers le régénérateur, tandis que dans l'appareil arrive continuellement le catalyseur régénéré. Dans le cas où la réaction est fortement exothermique, la chaleur est évacuée à l'aide de réfrigérants placés à l'intérieur de la colonne.

Quelques types de ces colonnes, représentées sur les figures 155 et 162 (chapitre XVIII), sont utilisés pour les réactions entre gaz et cata-

lyseur liquide, ou entre gaz et liquide contenant le catalyseur soit en dissolution, soit à l'état de suspension. Ces appareils sont couramment employés pour les réactions catalytiques d'hydrogénation, d'hydratation, d'alcoylation et d'oxydation avec participation de corps liquides et gazeux. Exemples: préparation de l'acétaldéhyde par hydratation de l'acétylène (fig. 162), de l'acide acétique par oxydation de l'acétaldéhyde.

Les réactions catalytiques entre deux phases liquides sont surtout caractéristiques pour les réactions de polymérisation de monomères liquides en émulsion. Le liquide à polymériser est amené à l'état d'émulsion dans une solution d'eau contenant la substance émulsifiante et le catalyseur (initiateur). Les processus d'émulsification et de polymérisation se font en continu dans une série de réacteurs munis d'agitateurs appelés appareil de polymérisation ou polymériseur. Ces réactions seront étudiées en détail dans le chapitre XIX.

6. Utilisation des réactions photochimiques, radiochimiques et biochimiques en chimie industrielle

On désigne par réactions photochimiques des réactions qui sont activées sous l'influence de la lumière. L'énergie nécessaire pour ces réactions est fournie sous la forme de vibrations électromagnétiques.

Le mécanisme d'une réaction photochimique élémentaire est basé sur l'action d'activation des photons sur les molécules des corps réagissants. Sous l'influence de l'absorption de la lumière la structure électronique de la molécule change; les électrons des couches extérieures des atomes, responsables de la liaison chimique, deviennent actifs et rendent les molécules aptes à réagir chimiquement.

Les réactions photochimiques sont très diverses et se subdivisent en deux groupes principaux. Dans le premier groupe on classe les réactions ayant un potentiel thermodynamique suffisant pour qu'elles se produisent d'elle-mêmes dans les conditions données. Pour ce type de réaction la lumière et les vibrations électromagnétiques jouent le rôle d'excitateur, d'initiateur. On les appelle pour cela les réactions photocatalytiques. Elles se produisent généralement sous la forme de réactions en chaîne; les molécules ayant absorbé la lumière se dissocient, tandis que les atomes ou les groupes d'atomes activés jouent le rôle d'initiateur pour les réactions chimiques secondaires.

Le deuxième groupe de réactions photochimiques comprend les réactions qui, dans des conditions données, ayant un potentiel thermodynamique faible, sont incapables de se produire d'elles-mêmes mais exigent un apport énergétique de l'extérieur. Cette énergie leur est fournie sous forme de vibrations électromagnétiques. Dans ce cas

la quantité du produit obtenu au cours de la réaction est directement proportionnelle à la quantité d'énergie lumineuse absorbée.

Ces deux types de réactions photochimiques existent dans la nature et sont utilisés également dans l'industrie. C'est le cas, par exemple, de la chloruration d'hydrocarbures divers de la synthèse de certains hauts polymères (polystyrène), et de la sulfochloruration de paraffines. Parmi les réactions du second groupe citons le processus naturel de la photosynthèse, c'est-à-dire la synthèse des hydrates de carbone à partir du gaz carbonique de l'air dans les végétaux sous l'effet de la lumière solaire absorbée par le pigment vert des plantes la chlorophylle. Une importante application de la réaction photochimique c'est le processus photographique.

Les réactions chimiques d'irradiation se produisent sous l'effet de rayonnements à haut pouvoir énergétique, tels que les vibrations électromagnétiques à haute fréquence (les rayons X et γ), les particules chargées de beaucoup d'énergie (les électrons, protons, neutrons, rayons α). Comme source d'énergie on utilise les réacteurs nucléaires, les accélérateurs de particules, les isotopes radioactifs (de longévité prolongée).

Le mécanisme de ces réactions diffère essentiellement de celui des réactions photochimiques. Sous l'effet de radiations à haut pouvoir énergétique, corpusculaire ou électromagnétique, les électrons sont arrachés des couches intérieures des atomes qui emportent l'énergie du rayonnement. La réaction primaire (détachement des électrons) est suivie de diverses réactions secondaires: rupture des liens existant entre les atomes, formation de radicaux libres et d'atomes à valences non saturées.

Un grand avenir est assuré à la chimie sous rayonnement. En effet, elle fournit un puissant moyen d'action sur les corps et les réactions chimiques, tandis que les appareils nécessaires pour ces réactions sont généralement de construction relativement simple. Les recherches sur l'influence des radiations à haut pouvoir énergétique sur les processus chimiques sont menées dans différents domaines et, entre autres, dans le domaine de la chimie catalytique.

C'est ainsi, par exemple, que les recherches sur l'influence des radiations sur l'activité des catalyseurs hétérogènes ont montré qu'en utilisant ce procédé l'on pouvait dans de larges limites modifier et diriger l'activité et la sélectivité des catalyseurs, en particulier, dans le cas de catalyseurs semi-conducteurs. Sous l'effet de l'irradiation le réseau cristalin du catalyseur subissait des modifications internes, sa structure électronique changeait et, par suite, ses propriétés catalytiques devenaient différentes. Dans certaines conditions l'irradiation pouvait déterminer une activité accrue du catalyseur et lui communiquer une résistance plus marquée vis-à-vis des substances toxiques de contact.

A l'heure actuelle beaucoup de méthodes de laboratoire des processus chimiques d'irradiation ont atteint une mise au point telle que

d'ici très prochainement elles pourront être appliquées dans l'industrie. Parmi ces réactions signalons celles qui se passent en chaîne (ou qui se rapprochent beaucoup d'une réaction en chaîne) ; polymérisation de l'éthylène, oxydation du benzène, halogénation d'hydrocarbures, vulcanisation du caoutchouc.

Sous l'effet des radiations nombre de réactions peuvent donner naissance à de nouveaux produits. Ainsi, sous l'effet des radiations, les réactions courantes d'hydrogénation de l'oxyde de carbone peuvent donner du formaldéhyde qui, par condensation ultérieure se transforme en sucres à nombre de carbone élevé.

Les réactions catalytiques sont spécifiques pour les organismes vivants et se passent à l'intérieur des cellules animales et végétales. La plupart des processus biochimiques sont des processus catalytiques. Toute cellule vivante possède un grand nombre de catalyseurs biologiques différents doués chacun d'une activité élevée et à action strictement sélective, dont l'efficacité est de beaucoup supérieure à celle des catalyseurs utilisés ordinairement en technologie chimique. C'est ainsi que la cellule vivante fixe l'azote de l'air à la température du sol et sous la pression atmosphérique. Alors que dans l'industrie, pour fixer l'azote de l'air (synthèse de l'ammoniac) l'on est obligé de dépenser des quantités considérables d'énergie pour obtenir des pressions et des températures élevées nécessaires. Ceci s'explique par le fait que l'activité des catalyseurs utilisés dans la synthèse de l'ammoniac est sensiblement plus faible.

Les ferments (ou enzymes) et les hormones, dont la synthèse est réalisée par les organismes vivants, ainsi que les vitamines apportées dans les organismes de l'extérieur, sont tous des catalyseurs biologiques.

Si seulement nous aurions pu reproduire les réactions catalytiques telles qu'elles se produisent au sein des organismes vivants, cela nous aurait permis de transformer totalement notre industrie chimique et de donner à l'agriculture de nouvelles sources de revenus. Parmi les processus biochimiques susceptibles d'être utilisés un jour dans l'industrie, citons la fixation de l'azote atmosphérique, la synthèse des protéines et des graisses, utilisation du gaz carbonique de l'air pour la synthèse de corps organiques.

A l'heure actuelle l'industrie utilise un certain nombre de réactions biochimiques, entre autres différents types de fermentation avec production d'alcools, de l'acétone et de divers acides organiques, synthèse biologique des levures protéiques destinées à l'alimentation du bétail, procédé biologique de la purification des eaux résiduaires. Tous ces processus biochimiques ont lieu sous l'action de divers microorganismes (par exemple, de levures) par le phénomène de la fermentation et à vitesse faible. Ce dernier fait nous explique la nécessité d'avoir pour mener les processus biochimiques, des installations souvent très volumineuses constituées essentiellement d'une série de cuves et de décanteurs.

Partie II

Préparation des substances inorganiques

A l'heure actuelle l'on connaît plus de 50 000 substances inorganiques et plus de trois millions de substances organiques. Toutefois, l'industrie n'est à même d'en préparer qu'un nombre restreint de substances découvertes et cependant le nombre de substances chimiques existant aujourd'hui sur le marché est considérable. L'industrie chimique, qui comprend un grand nombre de branches fabriquant des acides minéraux, des alcalis, des sels, des oxydes, des produits organiques de synthèse et des composés à poids moléculaire élevé (résines, synthétiques, matières plastiques, fibres synthétiques, caoutchouc, gommes, vernis, colles, etc.) prépare plus de 50 000 produits divers. La technologie chimique étudie également la fabrication des matériaux de construction, les produits de la métallurgie, de l'industrie de la cellulose et du papier, du traitement du pétrole et du coke, ainsi que les industries de transformation des schistes, de la tourbe, du bois et d'autres produits organiques. Toutes ces industries préparent des dizaines de milliers de produits divers.

Evidemment dans un traité de téchnologie de chimie générale il n'est guère possible d'étudier à fond la fabrication de chacun de ces produits. De sorte que dans les parties II et III de cet ouvrage nous étudierons seulement les procédés chimiques caractéristiques pour chaque type de fabrication présentant le plus d'importance du point de vue économique, ainsi que l'appareillage utilisé. La déscription des procédés types et de l'appareillage de réaction constituera en même temps une application des lois générales de la technologie chimique que nous avons déjà exposées dans la première partie de ce cours.

CHAPITRE IX

FABRICATION DE L'ACIDE SULFURIQUE

1. Propriétés, utilisations et modes de préparation

Propriétés. L'acide sulfurique anhydrate (monohydrate) H_2SO_4 est un liquide lourd, huileux, bouillant à température élevée et possédant une propriété remarquable de se mélanger à l'eau en toutes proportions avec un grand dégagement de chaleur. La densité de H_2SO_4 à 0 °C : 1,85 g/cm³. Ses températures d'ébullition et de congélation sont respectivement de 304 °C et +10 °C.

Dans l'industrie l'on désigne par acide sulfurique non seulement le monohydrate mais également ses solutions aqueuses ($H_2SO_4 + n H_2O$) ainsi que les solutions de l'anhydride sulfurique dans le monohydrate ($H_2SO_4 + nSO_3$), appelées encore oléum, liquide fumant à l'air par suite de la désorption de SO_3. L'acide sulfurique à l'état pur est un liquide incolore, tandis que l'acide technique est coloré par des impuretés en coloration foncée.

Les températures de fusion et d'ébullition variant selon la concentration de l'acide jouent un rôle important dans les processus de sa fabrication, de son transport et de son application. D'après les courbes de la figure 61, nous voyons qu'avec l'augmentation de la concentration depuis 0 jusqu'à 64,35 % de SO_3 à l'état libre il se forme successivement 6 hydrates constituant chacun un composé bien déterminé qui ne sont pas réciproquement solubles à l'état solide, mais forment des mélanges eutectiques analogues à ceux examinés précédemment (chapitre IV, fig. 13). Dans les limites de concentration de SO_3 comprises entre 64,35 % et 100 %, il se forme au moment de la cristallisation des solutions solides, autrement dit, cet intervalle de la courbe peut être considéré comme constitué de deux courbes représentées sur la figure 14. D'après le diagramme de la figure 61 nous voyons que pendant la période d'hiver il n'est guère possible ni de préparer, ni d'utiliser l'acide de concentration voisine de SO_3 pur ou de concentration $2SO_3 \cdot H_2O$, $SO_3 \cdot H_2O$ et $SO_3 \cdot 2H_2O$, car dans ces conditions il se forme des cristaux qui obturent les tuyauteries

d'acide dans les salles de fabrication et de stockage, dans les pompes et dans les appareils non calorifugés. Toutes les qualités de l'acide sulfurique commercial ont une concentration voisine des mélanges eutectiques.

Les variations d'équilibre entre la phase vapeur et la phase liquide d'un mélange $H_2O - SO_3$ à la pression atmosphérique en fonction de la concentration et de la température sont représentées par les courbes de la figure 62. Le mélange à 98,3 % de H_2SO_4 correspondant au mélange azéotropique à une seule et même température de condensation des vapeurs et d'ébullition du liquide soit 336,6 °C. A un

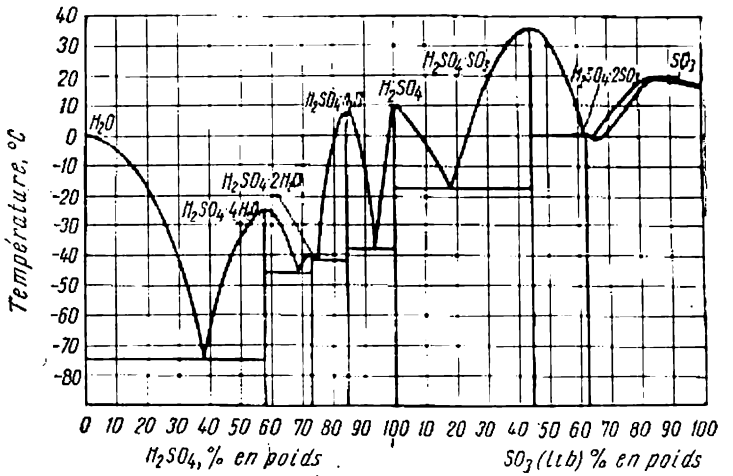


Fig. 61. Courbes de cristallisation du système $H_2O - SO_3$

faible changement de concentration dans les deux sens à partir du point azéotropique, la température de condensation de la vapeur, appelée p o i n t d e r o s é e, diffère très sensiblement de celle du début de l'ébullition de la solution liquide. On constate aussi une différence dans la composition de la phase liquide et des vapeurs en provenant (ou réciproquement) *.

Au fur et à mesure que la température s'élève, les vapeurs d'acide sulfurique se décomposent :

$$H_2SO_4 \rightleftarrows H_2O + SO_3$$

et pour une température donnée t supérieure à 400 °C la vapeur contient plus de molécules de SO_3 que de H_2SO_4. A une température encore

* L'utilisation des diagrammes pour la détermination de la composition des phases en fonction de la température a été examinée précédemment (chapitre IV, fig. 14).

plus élevée SO_3 dissocie à son tour :

$$2SO_3 \rightleftarrows 2SO_2 + O_2.$$

A une température > 700 °C les vapeurs sont constituées essentiellement de SO_2, tandis qu'à une température supérieure à 1000 °C la dissociation de SO_3 est presque totale. Le degré de dissociation varie avec la pression.

L'acide sulfurique est un acide fort, il dissout les oxydes de métaux et la plupart des métaux purs. Grâce à la faible tension de ses vapeurs et à son activité l'acide sulfurique déplace à température élevée tous les autres acides de leurs sels. L'acide sulfurique a une grande affinité pour l'eau qu'il enlève des autres acides, des hydrates cristallins, des sels et même des dérivés oxygénés des hydrocarbures qui contiennent l'eau non pas à l'état habituel, mais sous forme d'hydrogène et d'oxygène dans le rapport H : O = 2. Le bois et les tissus végétaux et animaux contenant de la cellulose $(C_6H_{10}O_5)_n$, de l'amidon, du sucre sont tous décomposés dans l'acide sulfurique concentré ; dans ce cas l'eau s'unit à l'acide, tandis que le carbone reste à l'état surfin. Dans l'acide dilué la cellulose et l'amidon se désagrègent avec formation de sucres.

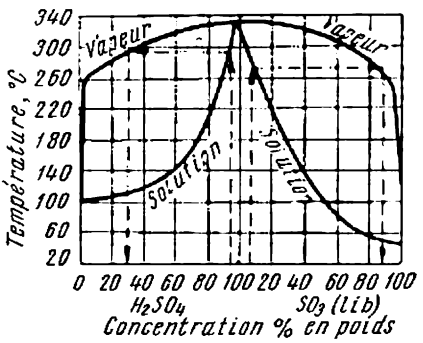


Fig. 62. Courbes d'ébullition du système H_2O — SO_3 à la pression 1 atm

Au contact de la peau l'acide sulfurique concentré laisse des traces de brûlure.

U t i l i s a t i o n. Du fait de sa haute activité chimique et de son prix de fabrication peu élevé, l'acide sulfurique joue un rôle très important dans la plupart des industries modernes. A tel point qu'il n'est guère possible de trouver une industrie qui ne l'utiliserait d'une façon ou d'une autre pour ses fabrications. Mais le plus gros utilisateur de l'acide sulfurique c'est encore l'industrie des engrais minéraux avec ses fabrications de superphosphate, de sulfate d'ammonium, etc... En Union Soviétique, plus de la moitié de la production de l'acide sulfurique va à l'industrie des engrais minéraux. De nombreux acides (phosphorique, acétique, chlorhydrique) et de différents sels sont préparés en utilisant d'acide sulfurique. L'acide sulfurique est largement utilisé dans la préparation des métaux non ferreux et des métaux rares. Dans l'industrie du traitement des métaux l'acide sulfurique et ses sels sont employés pour le décapage des pièces en acier avant leur étamage, nickelage et chromage. Le raffinage du pétrole en fait également une grande consommation. La

préparation des colorants pour les tissus, des vernis et des peintures pour le bâtiment et les machines, des produits pharmaceutiques et de quelques matières plastiques est basée sur l'emploi de l'acide sulfurique. A l'aide d'acide sulfurique on prépare l'alcool éthylique et autres alcools, certains éthers, des produits détergents synthétiques, des produits insecticides et herbicides. Les solutions diluées de l'acide sulfurique et de ses sels servent dans la fabrication de la soie artificielle, dans l'industrie textile pour le traitement des fibres et des tissus avant leur teinture, ainsi que dans d'autres branches de l'industrie légère. Dans l'industrie alimentaire l'acide sulfurique est utilisé pour la préparation de l'amidon, de la mélasse. L'industrie du transport l'utilise dans les accumulateurs acides au plomb. Enfin, l'acide sulfurique est utilisé pour la fabrication des explosifs au cours des réactions de nitration.

L'acide sulfurique détient la première place parmi la production mondiale des acides minéraux.

Modes de préparation. Connu déjà au XIIIe siècle, l'acide sulfurique était obtenu par grillage du vitriol vert ou sulfate ferreux ($FeSO_4$), c'est pourquoi encore aujourd'hui une des qualités de cet acide est désignée sous le nom d'huile de vitriol, bien que depuis longtemps déjà on ne prépare plus l'acide à partir du vitriol.

Actuellement la production de l'acide sulfurique se fait à l'aide de deux procédés suivants : le procédé nitrosé connu déjà depuis plus de deux siècles, et le procédé de contact dont la mise au point industrielle ne remonte qu'à la fin du XIX et au debut du XXe siècle. Le procédé de contact tend à supplanter de plus en plus le procédé nitrosé.

Dans les deux procédés, à partir de la matière de base contenant du soufre on commence par obtenir l'anhydride sulfureux SO_2 lequel est ensuite oxydé en anhydride sulfurique SO_3 donnant finalement en présence de vapeur d'eau l'acide sulfurique. Toutefois, l'oxydation de SO_2 par l'air ne peut se faire qu'en présence d'un catalyseur.

Dans le procédé nitrosé comme catalyseur sont utilisés les oxydes d'azote dissous dans l'acide sulfurique, solution dite nitrose. Tandis que dans le procédé de contact on n'emploie que des catalyseurs solides ; le nom de procédé de contact donné à ce procédé vient de ce qu'il y a contact intime avec le catalyseur.

Examinons successivement la fabrication de l'acide sulfurique à l'aide de ces deux procédés.

2. Préparation de l'anhydride sulfureux

L'anhydride sulfureux SO_2 est un gaz incolore, 2,3 fois plus lourd que l'air, à odeur piquante. A l'état pur (100 % de SO_2), SO_2 se liquéfie à la pression atmosphérique à — 10 °C. Avec l'eau il forme

de l'acide sulfureux, acide faible et peu stable :

$$SO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2SO_3.$$

Matière première. Toute matière contenant du soufre, matière naturelle ou déchet de fabrication peut servir pour obtenir de l'anhydride sulfureux et partant de l'acide sulfurique.

A l'état naturel le soufre se présente sous 3 aspects différents : 1) à l'état moléculaire mélangé à d'autres minéraux ; 2) à l'état de sulfures des métaux : pyrite — FeS_2, chalcopyrite $FeCuS_2$, sulfure cuivreux Cu_2S, blende de zinc ZnS, PbS, CoS, NiS, etc... 3) à l'état de sulfates : gypse — $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, anhydrite $CaSO_4$, Na_2SO_4, $MgSO_4$, etc...

En U.R.S.S. la pyrite constitue la matière de base pour la fabrication de l'anhydride sulfureux. La pyrite pure FeS_2 contient 53,5 % de soufre et 46,5 % de fer. Quant à la pyrite brute, elle contient de 35 à 50 % de soufre, de 30 à 40 % de fer, le reste étant constitué par des sulfures de métaux non ferreux, des carbonates, du sable, de l'argile et d'autres matières étrangères. En outre, la pyrite brute peut contenir plus de 50 éléments divers, parmi lesquels l'or, l'argent, l'arsenic, le sélénium et autres métaux non ferreux.

Les gisements de pyrite se trouvent souvent mélangés à des sulfures des métaux non ferreux constituant la matière première pour les industries du cuivre, du zinc, du plomb, du nickel, de l'argent, etc... Pour séparer les sulfures des métaux non ferreux, le minerai est d'abord broyé, puis soumis à l'opération de la flottation ; on obtient ainsi des sulfures concentrés de métaux non ferreux et ce que l'on appelle r e j e t s d e f l o t t a t i o n formés essentiellement par de la pyrite et constituant la matière de base pour l'industrie de l'acide sulfurique. La pyrite courante, renfermant peu de métaux non ferreux arrive à l'usine en vrac sous forme de blocs de diverses dimensions. Là elle est broyée dans des concasseurs à mâchoires et à cylindre, puis grillée de la même façon que la pyrite obtenue par flottation en vue de la fabrication de l'anhydride sulfureux.

Au cours du grillage des concentrés de sulfure, de cuivre, de zinc et d'autres métaux non ferreux, on obtient également du gaz sulfureux que l'on peut ensuite utiliser pour la fabrication de l'acide sulfurique. Aussi, bien souvent, à l'industrie des métaux non ferreux obtenus à partir de minérais sulfurés adjoint-on une fabrication de gaz sulfureux et d'acide sulfurique. La richesse en SO_2 des gaz provenant des fours de grillage des métaux non ferreux ne dépasse guère 3 %. De sorte que pour pouvoir être utilisé dans la fabrication de l'acide sulfurique, il est indispensable de les concentrer.

Cependant, la meilleure source de matière première pour la fabrication de l'anhydride sulfureux revient encore au soufre obtenu soit par fusion de roches riches en soufre, soit constituant un sous-produit de l'industrie du cuivre ou provenant de la purification des gaz.

Le soufre fond à 113 °C, s'enflamme facilement et est brûlé dans des fours de construction simple. A l'air libre le soufre brûle en donnant un gaz plus riche en anhydride sulfureux que celui obtenu par le grillage des pyrites; en outre, il contient moins d'impuretés nocives. De grandes quantités de soufre sont utilisées dans l'industrie du caoutchouc, de la fibre de viscose, des allumettes, des fusées colorées, des produits pharmaceutiques, des produits toxiques pour l'agriculture.

La houille contient toujours un peu de soufre (1-3 %). C'est pourquoi dans les foyers à charbon le soufre en brûlant se transforme en SO_2 et s'échappe dans l'air. Aussi des moyens sont-ils élaborés pour détoxifier les fumées et en extraire le gaz sulfureux en vue de son utilisation dans la préparation de l'acide sulfurique.

Au cours de la cokéfaction de la houille, ainsi que du traitement du pétrole, une partie du soufre qui y est contenue passe à l'état d'hydrogène sulfuré H_2S. Au cours de la purification des gaz on obtient du soufre pur ou de l'hydrogène sulfuré qui, une fois brûlés donnent le gaz sulfureux, à partir duquel on prépare l'acide sulfurique.

Les pays ne disposant pas de grandes quantités de matières premières utilisent parfois le grillage d'un mélange de gypse, de charbon et de sable pour obtenir les gaz de combustion et le clinker ; ce dernier est ensuite broyé et forme le ciment. Cependant cette opération exige une grande quantité de combustible, alors que la pyrite, elle, en grillant dégage de la chaleur qui peut être utilisée pour la production de la vapeur d'eau.

Au cours du décapage de l'acier par de l'acide sulfurique celui-ci se transforme en sulfate de fer. De même, au cours du raffinage des produits du pétrole il reste un résidu sous forme de goudron acide renfermant de l'acide sulfurique. Pour certaines industries préparant des matières organiques, l'acide sulfurique dilué est mélangé à des substances organiques diverses constituant ainsi un produit de déchet. Or, tous ces produits de déchets industriels renfermant de l'acide sulfurique ou ses sels, donnent par chauffage en présence d'un réducteur de l'anhydride sulfureux, à partir duquel on obtient l'acide sulfurique.

Examinons maintenant la fabrication du gaz sulfureux tout d'abord par grillage des pyrites, et ensuite, par combustion du soufre.

Le grillage des pyrites dans un courant d'air chaud s'effectue dans des fours de différents types à la température de 500 à 1000 °C à la pression atmosphérique. La réaction du grillage des pyrites peut être représentée par l'équation totale suivante:

$$4FeS_2 + 11O_2 \longrightarrow 2Fe_2O_3 + 8SO_2 + 3414kJ \qquad (a)$$

équation utilisée pour le calcul du bilan matière et du bilan de chaleur.

En fait, ce procéssus irréversible est composé de toute une série de réactions successives et parallèles, ainsi que de processus de diffusion qui, somme toute, freinent la vitesse de la réaction totale.

En chauffant la pyrite à une température supérieure à 500 °C il se produit tout d'abord sa dissociation :

$$2FeS_2 \longrightarrow 2FeS + S_2.$$

Puis le soufre brûle rapidement dans la phase gazeuse :

$$S_2 + 2O_2 \longrightarrow 2SO_2$$

tandis que le sulfure ferreux s'oxyde d'après l'équation totale :

$$4FeS + 7O_2 \longrightarrow 2Fe_2O_3 + 4SO_2.$$

En réalité, à la température inférieure à 600 °C l'oxydation passe par le stade intermédiaire de formation de sulfate de fer, tandis qu'à des températures encore plus élevées, il se forme tout d'abord FeO, et ce n'est qu'ensuite qu'apparaît Fe_3O_4 ou Fe_2O_3. De toute façon l'oxydation du sulfure détermine l'apparition à la surface des grains de la pyrite d'une pellicule d'oxyde de fer, de sorte que la combustion ultérieure du soufre est limitée, d'une part, par la vitesse de diffusion de l'oxygène de l'air vers le noyau non oxydé du FeS et, d'autre part, par la diffusion dans le sens inverse, de l'intérieur du grain, de l'anhydride sulfureux. C'est justement ce processus de diffusion qui limite la vitesse totale du grillage des pyrites.

Par suite de l'action catalytique des résidus du grillage et de la décomposition des sulfates de fer, de 5 à 10 % du soufre sont oxydes jusqu'au stade de SO_3.

A une température élevée des résidus du grillage sortant du four et en présence d'un faible excédent d'oxygène la réaction totale du grillage des pyrites se réduit à l'équation :

$$3FeS_2 + 8O_2 \longrightarrow Fe_3O_4 + 6SO_2 + Q. \qquad (b)$$

Au cours du grillage il se produit également l'oxydation des sulfures d'autres métaux présents dans la pyrite, et la décomposition des carbonates, tandis que la phase gazeuse s'enrichit en vapeur de As_2O_3, SeO_2 et en vapeur d'eau provenant de la pyrite. Quant aux résidus du grillage ils sont constitués par les oxydes de fer, les sulfates et les oxydes d'autres métaux, le quartz, les alumosilicates, ainsi que par FeS_2 non oxydé. En outre, les résidus du grillage contiennent encore de 0,5 à 3 % de soufre.

Pour fixer les conditions optima dans lesquelles doit se poursuivre l'opération du grillage on doit étudier l'influence de divers facteurs sur la vitesse de réaction en utilisant l'équation qui régit les processus hétérogènes :

$$\frac{dG_{SO2}}{d\tau} = k\,F\Delta c.$$

L'accroissement de la force motrice Δc (chapitre IV), dont dépend la vitesse, peut être obtenu soit en augmentant la concentration des

pyrites (par élimination de FeS_2 des impuretés) par le procédé de la flottation, soit en utilisant l'air riche en oxygène. Cependant ces deux procédés sont coûteux et par suite peu employés. La quantité d'air utilisé en excès est généralement de 1,2 à 1,8 fois supérieure par rapport au procédé stœchiométrique d'après l'équation (*a*) ou (*b*). Les réactions principales étant irréversibles, on ne peut pas appliquer au grillage les méthodes par déplacement de l'équilibre.

L'accroissement du coefficent de transfert de masse k est obtenu en élevant la température, mais cet accroissement est limité par le frittage des particules, ayant lieu vers 850-1000 °C selon le type de four utilisé et la composition des impuretés contenues dans les pyrites.

En brassant la pyrite dans l'air, le phénomène de diffusion extérieure aurait dû être activé; cependant, ainsi que nous l'avons déjà signalé, ce phénomène, au contraire, est limité par la diffusion dans les pores de l'oxyde de fer qui se dépose de plus en plus sur le grain du minerai parallèlement à l'avancement du grillage. C'est pourquoi dans le but de faciliter le phénomène de diffusion et d'accroître la surface de contact F du sulfure de fer avec l'oxygène de l'air, le minerai doit être réduit en éléments fins. En général les pyrites obtenues par le procédé de flottation sont constituées de particules de dimension variant de 0,03 à 0,3 mm, par conséquent, le temps de combustion totale du soufre variera-t-il pour les particules de dimensions aussi différentes des dizaines de fois. D'autre part, la surface de contact de la pyrite avec l'air augmente à mesure que celle-ci est soumise à un brassage convenable, brassage qui dépendra du type de four utilisé.

Fours pour le grillage des pyrites. Il existe 4 types principaux de fours pour le grillage des pyrites: 1) fours mécaniques à plateaux, dans lesquels le brassage de la pyrite se fait en couche; 2) fours à tambour dans lesquels la pyrite se déplace le long des parois du tambour tournant; 3) fours de grillage de pyrite réduite en fine poussière dans un courant d'air et 4) fours à couche fluidisée de la pyrite. Dans les fours du troisième et quatrième type la surface de contact entre la pyrite et l'air est maximale et égale à la surface globale de toutes les particules du minerai.

Fours mécaniques à plateaux (chapitre VII, fig. 32). Ce type de four est universel pour le grillage de toutes matières premières à l'état pulvérulent contenant du soufre. On y grille la pyrite de flottation et la pyrite courante, les minerais sulfurés des métaux non ferreux et le produit de purification des gaz contenant du soufre. Au cours du grillage des pyrites on obtient un gaz de composition moyenne suivante: SO_2 — 9 %, O_2 — 9 %; N_2 — 80%, H_2O — 2 %, les résidus à la sortie du four contenant en moyenne jusqu'à 2 % de soufre non brûlé. Le rendement d'un four du type BX3 (fig. 32) est en moyenne de 225 kg de pyrite grillée par m^2 de sole par 24 heures (kg/m^2·24 h) ou 185 kg

par m³ de volume du four par 24 heures. * Le four BX3 de hauteur $H = 6$ m, de diamètre $D = 6$ m et de superficie totale des soles — 140 m², permet de griller en moyenne 31,5 t de pyrite (calculée sur pyrite à 45 % de soufre).

Au cours du grillage en couche la pyrite de flottation se fritte facilement aussi la température du four ne doit pas dépasser 850-900 °C selon la présence dans la pyrite de matières étrangères facilement

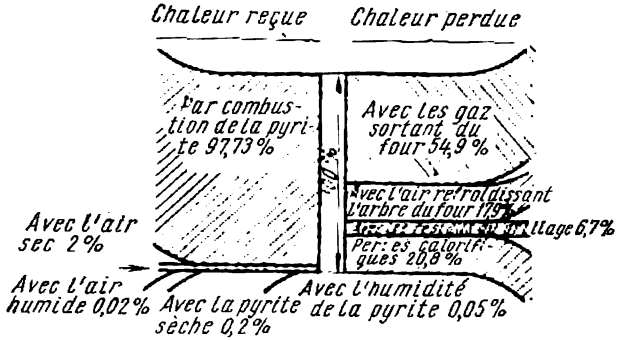


Fig. 63. Diagramme du bilan de chaleur d'un four

fusibles. En outre, une température trop élevée peut être la cause de corrosion et de bris des dents en fonte, des bras et même de l'arbre du four.

La chaleur de combustion de la pyrite d'après la réaction (*a*) est évacuée du four: avec les gaz de grillage sortant du four à 500 = 700 °C, avec les résidus du grillage à la température de 400—600 °C, avec l'air refroidissant l'arbre et les bras (à la température de 200 °C), et enfin à travers les parois du four. La plupart du temps la chaleur de réaction n'est pas utilisée.

A titre d'exemple, nous reproduisons ci-dessous les tableaux de bilan matière et de bilan de chaleur pour le four BX3, ainsi que le diagramme du bilan de chaleur (fig. 63). Pour établir ces bilans, suivant la méthode exposée dans le chapitre IV, on s'est servi des données suivantes: rendement du four (en pyrite humide) 35 t/24 h (1459 kg/h); teneur de la pyrite sèche en soufre 41 %, humidité de la pyrite sèche 3 %, teneur des résidus du grillage en soufre 2 %, teneur du gaz sec en SO_2 9 % et en SO_3 0,5 %. La température des pyrites et de l'air entrant dans le four est de 20 °C, celle des résidus du grillage à leur sortie du four de 600 °C, et celle des gaz de 700 °C; humidité relative de l'air 50 %.

* Comme base de calcul pour déterminer le rendement d'un four on utilise la pyrite sèche contenant 45 % de soufre. La pyrite à l'état naturel contient généralement moins de 45 % de S, par conséquent, le rendement calculé sur la pyrite à l'état naturel sera supérieur à celui indiqué.

Tableau 7

Bilan matière (horaire)

Crédit			Débit		
Chapitre	Quantité		Chapitre	Quantité	
	kg	m³		kg	m³
Pyrite sèche	1415		Résidus du grillage	1066	—
Humidité de la pyrite	44	—	Gaz:		
Air sec .	5515	4265	SO_2 .	1081	370
Humidité de l'air	40	50	SO_3	74	21
			O_2 . . .	498	348
			N_2	4215	3369
			H_2O .	84	104
Total	7014	4315	Total	7018	4212

La faible différence qui apparaît dans la valeur des totaux crédit et débit $\frac{7018-7014}{7018} = 0{,}06\ \%$ par suite d'une erreur d'estimation est tout à fait tolérable.

Tableau 8

Bilan de chaleur (horaire)

Crédit			Débit		
Chapitre	kJ	%	Chapitre	kJ	%
Chaleur reçue:			Chaleur emportée:		
avec la pyrite sèche	15 400	0,2	avec les résidus du grillage	510 000	6,7
avec l'humidité contenue dans la pyrite	3 650	0,05	avec les gaz sortants . . .	4 183 200	54,9
avec l'air . .	152 400	2,00	déperditions à travers des parois		
avec l'humidité de l'air	1 550	0,02	avec l'air refroidissant l'arbre du four (par différence)	1 560 000	20,5
Chaleur de combustion de la pyrite	7 439 900	97,73		1 359 200	17,9
Total	7 612 900	100,0	Total	7 612 900	100,0

Remarque. La quantité et la température finale de l'air refroidissant sont déterminées d'après le bilan de chaleur.

Tous les fours mécaniques ont une série d'inconvénients: construction assez compliquée, rendements peu élevés, exploitation coûteuse, brûlage incomplet du soufre et faible concentration du gaz

sulfureux. Pour ces raisons on a remplacé ces fours par les autres fours.

Les fours tournants (chapitre VII, fig. 35) sont utilisés pour le grillage des pyrites (FeS_2), du gypse ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) et de l'anhydride $CaSO_4$. Leur construction est plus compliquée que celle des fours tournants employés pour la fabrication du ciment et de l'alumine. En effet, dans ces fours l'étanchéité entre la partie haute du four et la chambre par laquelle est introduite la pyrite et sont evacués les gaz, doit être plus rigoureuse afin d'éviter que le gaz de grillage ne soit dilué par l'air. D'autre part, pour diminuer le frittage la température de la pyrite à l'intérieur du four est abaissée en ajoutant à la pyrite brute entrant dans le four les résidus du grillage refroidis. Les principaux facteurs variables dans les fours rotatifs (composition du gaz, reste du soufre dans les résidus) ont à peu près la même valeur que dans les fours mécaniques à plateaux.

Fours de grillage pulvérulent (chapitre VII, fig. 33). Ce type de four est utilisé pour le grillage de pyrite sèche obtenue par le procédé de flottation. Dans ce cas le grillage des fines particules de pyrite en vol se fait dans l'air, de sorte qu'elles brûlent plus intensément et sont moins frittées que dans les fours à plateaux. La température à l'intérieur du four peut alors être portée jusqu'à 1100 °C. Ceci permet d'injecter dans le four une quantité d'air en excès moindre que dans les fours à plateaux et d'obtenir ainsi un gaz contenant jusqu'à 13 % de SO_2, tandis que dans les résidus il ne reste plus que de 1 à 1,5 % de soufre. Avec ce type de four simple il est possible d'atteindre des rendements de l'ordre de 700 à 1000 kg/m³·24 h. La chaleur des gaz sortants à la température de 1000 °C est utilisée dans les chaudières à chaleur perdue.

Cependant, ces fours possèdent un certain nombre d'inconvénients qui limitent leur emploi dans l'industrie, tout d'abord la nécessité de charger ces fours de la pyrite obtenue par le procédé de flottation à faible taux d'humidité et à faible variation de sa teneur en soufre. En effet tout changement dans la composition du minerai provoque une variation brusque de la composition du gaz. En alimentant le four de la pyrite humide les orifices des gicleurs s'obstruent et troublent le fonctionnement du four. En outre, la teneur du gaz en poussière est de l'ordre de 100 g/m³ et davantage, tandis que dans les fours à plateaux cette teneur ne dépasse guère 10 g/m³.

Fours à couche fluidisée (chapitre VII, fig. 34). Les fours à couche fluidisée (CF) sont utilisés pour le grillage des pyrites ordinaires et celles obtenues par flottation, ainsi que pour divers minerais sulfurés. Ce type de four diffère des fours mécaniques en ce que les particules de matériaux à griller doivent être toutes de dimension à peu près égale. De plus la vitesse du courant d'air ou du gaz envoyé sous la couche de pyrite courante doit être de plusieurs fois supérieure à celle traversant la couche de pyrite de flottation; par conséquent, la grille doit avoir un réseau de mailles plus grandes.

D'autre part, dans les fours CF, les particules du minerai baignent complètement dans le courant d'air et leur concentration, dans un volume donné, est beaucoup plus forte que celle des fours de grillage pulvérulent; par suite, le rendement de ce type de four est sensiblement plus élevé et atteint jusqu'à 1000-1800 kg/m³, 24 h. Dans ce cas on arrive à obtenir un gaz de combustion renfermant 12-15 % de SO_2 et une teneur des résidus en S de l'ordre de 0,5 %. Afin de récuperer la chaleur de réaction dans les chaudières à chaleur perdue, la tuyauterie de cette dernière est installée aussi bien dans le courant d'air chaud qu'au sein même de la couche fluidisée où le coefficient de transmission de chaleur est sensiblement plus élevé que dans le courant gazeux. Le rendement en vapeur d'eau est supérieur à celui des fours de grillage pulvérulent et atteint facilement 1,3 t par tonne de pyrite grillée. Grâce à l'évacuation convenable de la chaleur la température de la couche fluidisée ne dépasse guère 800 °C.

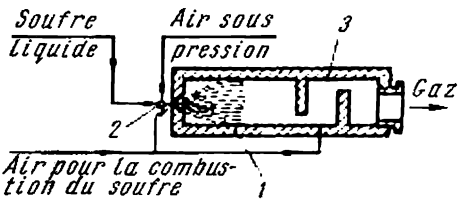


Fig. 64. Four à gicleur pour la combustion du soufre: *1* — cylindre d'acier doublé de réfractaire; *2* — gicleur; *3* — chambre de fin de combustion des vapeurs de soufre

Dans les fours CF la teneur du gaz en poussière est encore plus grande que dans ceux à grillage pulvérulent.

Etant donné que dans les fours CF la concentration en SO_2 des gaz de combustion est plus riche, l'intensité de fonctionnement du four plus élevée et la teneur des résidus en soufre non brûlé faible, ce type de four tend de plus en plus à remplacer les fours à plateaux dans la préparation de l'acide sulfurique et en métallurgie des métaux non ferreux.

Quant au soufre il brûle beaucoup plus facilement que la pyrite à la température de 25 °C selon la réaction:

$$S + O_2 \longrightarrow SO_2 + 296kJ.$$

Avant de brûler le soufre commence d'abord par fondre (température de fusion: 113 °C), puis s'évaporer (température d'évaporation 444 °C) et ce n'est qu'ensuite qu'il brûle dans la phase gazeuse. Ainsi la combustion du soufre est par lui même un processus homogène. A l'air la combustion du soufre aurait dû donner théoriquement 21 % de SO_2. En réalité, dans l'industrie de l'acide sulfurique on a recours à un excès d'air ce qui donne un gaz renfermant $\sim$ 12 % de SO_2, tandis que dans l'industrie de la cellulose cette valeur atteint 18 %.

Pour brûler du soufre recelant une certaine quantité d'impureté on utilise des fours à reverbère, à tambour tournant, à couche fluidisée de matière inerte jouant le rôle d'agent de transfert thermique.

Cependant la plupart des fours de combustion du soufre pur sont du type à gicleur (fig. 64). Tout d'abord le soufre est fondu dans la cuve de fusion à l'aide de vapeur d'eau indirecte, ensuite il est pulvérisé dans le four à travers le gicleur à l'aide de l'air sous pression; le soufre alors s'évapore et brûle.

Epuration des gaz de grillage. Le courent gazeux sortant du four contient une certaine quantité de poussière qu'il est nécessaire d'éliminer pour éviter d'obstruer appareillage suivant et d'encrasser l'acide sulfurique formé. La teneur du gaz en poussières provenant des résidus du grillage varie de 10 à 300 g/m³ normal. La première opération de dépoussiérage grossier s'effectue dans les cyclones ou dans les appareils de dépoussiérage à impact installés à la sortie des fours CF et des fours de grillage pulvérulent donnant tous les deux des gaz particulièrement poussiéreux. Puis, les gaz sont utilisés sous les tubes d'une chaudière.

Un dépoussiérage du gaz plus perfectionné, de l'ordre de 0,1 g/m³, normal est atteint dans les électrofiltres.

3. Préparation de l'acide sulfurique par le procédé nitrosé

Dans ce procédé les gaz de grillage épurés à travers les électrofiltres sont envoyés dans des tours à remplissage, d'où le nom de procédé des tours donné également à cette fabrication, (fig. 65) où ils

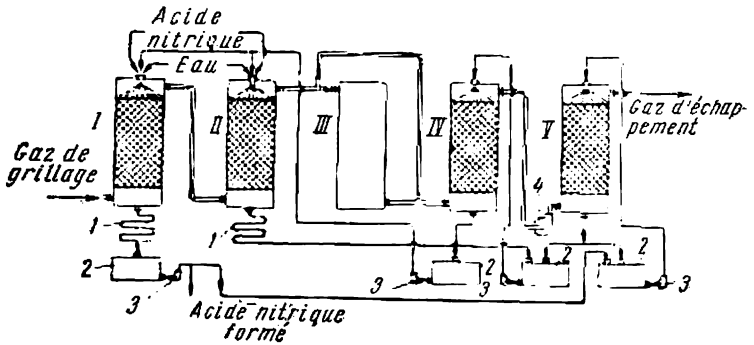


Fig. 65. Schéma de fabrication de l'acide sulfurique par le procédé nitrosé (ou procédé des tours): *I* et *II* — tours de fabrication à remplissage; *III* — zone d'oxydation; *IV* et *V* — tours d'absorption à remplissage; *1* — réfrigérant; *2* — collecteur; *3* — pompe; *4* — ventilateur

entrent en réaction avec les oxydes d'azote dissous dans l'acide sulfurique (la nitrose). Autrefois, l'oxydation du gaz sulfureux et la formation de l'acide sulfurique se faisaient dans des chambres rectangulaires d'où le nom du procédé, des chambres, qui est encore utilisé dans certains pays.

Par le procédé nitrosé on obtient un acide sulfurique impur, dilué (par de l'eau), à faible teneur en H_2SO_4 — ne dépassant guère 75-77%.

L'acide des tours est essentiellement utilisé pour la fabrication d'engrais minéraux et ne convient pas à d'autres industries y compris la fabrication d'explosifs.

Le procédé des tours renferme de 4 à 7 tours à remplissage, de 4 à 8 m de diamètre et de 14 à 18 m de haut. Le remplissage est généralement constitué d'anneaux en céramique de diamètre et de hauteur de 50 où 80 mm.

Le schéma de la figure 65 montre la préparation d'acide sulfurique par le procédé nitrosé avec un nombre minimum de tours. Le gaz de grillage contenant en moyenne 9 % de SO_2 et de 9 à 10 % de O_2, arrive de l'électrofiltre dans l'atélier de tours à la température voisine de 350 °C et traverse successivement toutes les tours. Les tours sont le siège des réactions complexes d'absorption et de désorption, que l'on peut schématiser de la façon suivante. Dans les tours de fabrication *I* et *II*, le long du remplissage la nitrose contenant en dissolution les oxydes d'azote liés chimiquement à l'acide sulfurique sous forme d'acide nitrosylsulfurique $NOHSO_4$ descend à contre-courant du gaz. Sous l'effet de la température élevée du gaz et de la dilution de l'acide par l'eau, $NOHSO_4$ est hydrolysé:

$$1)\ 2NOHSO_4 + H_2O \rightleftarrows N_2O_3 + 2H_2SO_4 - Q.$$

En même temps il se produit l'absorption de SO_2

$$2)\ SO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2SO_3 + Q$$

et la formation de l'acide sulfurique dans la phase liquide:

$$3)\ H_2SO_3 + N_2O_3 \rightleftarrows H_2SO_4 + 2NO + Q.$$

L'oxydation partielle de SO_2 et la formation d'acide sulfurique ont lieu dans la phase gazeuse suivant les réactions:

$$4)\ SO_2 + NO_2 \longrightarrow SO_3 + NO + Q$$

$$5)\ SO_3 + H_2O \longrightarrow H_2SO_4 + Q.$$

A la base de la tour *I* on recueille l'acide ne contenant presque pas d'oxydes d'azote; une partie en est évacuée sous forme d'acide de tour, contenant au moins 75 % de H_2SO_4. De la tour *II* s'échappe le gaz presque exempt de SO_2.

L'oxyde azotique formé par la réaction (3) est peu soluble. Il est désorbé de l'acide et oxydé par l'oxygène du mélange gazeux, suivant la réaction:

$$6)\ 2NO + O_2 \longrightarrow 2NO_2 + Q.$$

Dans le cas d'une baisse de température, l'oxydation s'accompagnera de la combinaison entre les molécules d'oxyde azotique et du bioxyde:

$$7)\ NO_2 + NO \rightleftarrows N_2O_3 + Q.$$

Les réactions (6) et (7) ont lieu d'une façon homogène dans la phase gazeuse et partiellement dans la phase liquide de toutes les tours, mais principalement dans la tour creuse *III* sans ruissellement, dite tour d'oxydation. Cependant dans beaucoup d'usines la tour *III* est garnie et arrosée de nitrose, tandis que la réaction (4) se produit dans l'espace libre du remplissage.

Le taux d'oxydation de NO ($x = 0{,}5$) nécessaire pour que les réactions (7) et (8) puissent avoir lieu est réglé en faisant passer une partie du gaz par une conduite détournée ou by-pass, placée en dehors de la tour d'oxydation.

Dans les tours *IV* et *V* il se produit l'absorption des oxydes d'azote selon une réaction inverse de (1):

$$8)\ N_2O_3 + 2\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\!\!>\!SO_2 \rightleftarrows 2\begin{matrix}ONO\\HO\end{matrix}\!\!>\!SO_2 + H_2O + Q.$$

Afin d'améliorer le phénomène d'absorption et d'augmenter la concentration de la nitrose, l'acide entrant dans les tours *IV* et *V* est refroidi par l'eau froide sur les réfrigérants jusqu'à 40 °C. On obtient ainsi une nitrose riche contenant de 6 à 9 % d'oxydes d'azote calculé sur N_2O_3 (ou, de 10 à 15 % sous forme de HNO_3). Une telle nitrose concentrée est retournée dans les tours de fabrication en tant que reflux. Les oxydes d'azote accomplissent ainsi un cycle fermé en passant des tours de fabrication dans celles d'absorption à l'état de gaz pour retourner sous forme de nitrose jouant ainsi le rôle de catalyseur qui transporte l'oxygène du gaz vers le SO_2 pour l'oxyder.

Une partie des oxydes d'azote demeure non absorbée et s'élimine dans l'atmosphère avec les gaz d'échappement. Pour compenser les pertes en oxyde d'azote, on arrose les tours *I* et *II* d'un filet mince d'acide azotique, ou bien on y introduit les oxydes d'azote provenant de l'oxydation de l'ammoniac, on y fait arriver également l'eau pour compenser celle qui a servi à la formation de l'acide. En somme les pertes en oxydes d'azote constituent de 10 à 20 kg sous forme de HNO_3 par tonne d'acide sulfurique fabriqué sous la forme de monohydrate (H_2SO_4).

Aujourd'hui, certaines usines ont installé dans les zones de fabrication et d'absorption 3 tours (au lieu de deux comme indiqué sur la figure 65) ce qui a eu pour effet de réduire dans l'acide final et dans les gaz d'échappement la teneur en oxyde d'azote.

4. Procédé de contact

Par le procédé de contact on prépare un grand nombre de qualités d'acide sulfurique plus pur et plus fort que l'acide de tour, parmi lesqueles l'oléum à 20 % de SO_3 libre, l'huile de vitriol à 92,5 % de H_2SO_4 et à 7,5 % de H_2O, l'acide pour accumulateurs à peu près

de la même concentration que l'huile de vitriol, mais de pureté plus élevée.

La fabrication d'un acide sulfurique de contact comprend 3 stades: 1) purification du gaz d'impuretés dangereuses pour le catalyseur; 2) oxydation par contact de l'anhydride sulfureux en anhydride sulfurique; 3) absorption de l'anhydride sulfurique par l'acide sulfurique.

Parmi ces 3 stades la plus importante est l'oxydation par contact de SO_2 en SO_3, d'où le nom de procédé de contact donné à cette fabrication.

L'oxydation par contact de l'anhydride sulfureux est un exemple typique de la catalyse hétérogène exothermique d'oxydation. Les lois régissant ce type de réaction ont été étudiées dans les chapitres IV et VIII. Ce type de synthèse catalytique est le mieux étudié de tous.

D'après le principe de Le Chatelier, en diminuant la température et en augmentant la pression l'équilibre de la réaction réversible à 500 °C:

$$2SO_2 + O_2 \rightleftarrows 2SO_3 + 2 \cdot 96{,}7\text{kJ} \qquad (a)$$

se déplacera dans le sens de SO_3, ce qui correspond à l'élévation du taux de conversion d'équilibre de SO_2 en SO_3 (chapitre IV, formule 34):

$$x = \frac{p'_{SO_3}}{p'_{SO_2} + p'_{SO_3}} \qquad (91)$$

où p'_{SO_2} et p'_{SO_3} — pressions partielles d'équilibre de SO_2 et SO_3 ou leurs concentrations volumétriques d'équilibre *.

Remarquons qu'en élevant la pression on augmente en même temps la vitesse de la réaction (a). Cependant il ne serait pas économique d'augmenter la pression au cours de ce procédé, car l'on aurait alors à comprimer non seulement les gaz réagissants, mais également l'azote de ballast dont la teneur dans le mélange peut atteindre jusqu'à 80 %.

Quantitativement l'état d'équilibre est déterminé par une constante qui dans les mémentos de fabrication d'acide sulfurique est représentée par la racine carrée de la constante d'équilibre générale (chapitre IV, formule 14):

$$K_1 = \sqrt{K_{éq.}} = \sqrt{\frac{(p'_{SO_3})^2}{(p'_{SO_2})^2 \cdot p'_{O_2}}} = \frac{p'_{SO_3}}{p'_{SO_2} \cdot \sqrt{p'_{O_2}}} \qquad (92)$$

ou en prenant les concentrations initiales de SO_2; p_{SO_2}; O_2 et p_{O_2},

$$K_1 = \frac{x_{éq.}}{1 - x_{éq.}} \cdot \frac{1}{\sqrt{\frac{p_{O_2} - 0{,}5 p_{SO_2} \cdot x_{éq.}}{100 - 0{,}5 p_{SO_2} \cdot x_{éq.}} \cdot P}} \qquad (93)$$

où p — pression générale des gaz qui est égale usuellement à 1 atm.

* Les concentrations volumétriques sont représentées par le symbole C.

Les variations de la valeur de K_1 en fonction de la température calculées d'après l'équation de Van't Hoff (chapitre IV, formule 20) pour un intervale des températures utilisées habituellement dans l'industrie sont représentées sur la figure 66.

Le taux de conversion d'équilibre $x_{éq}$ est déterminé d'après les valeurs de K_1 rapportées dans les tableaux des formulaires et des précis concernant l'industrie de l'acide sulfurique. Pour le calcul de cette valeur on applique la formule (93) modifiée:

$$x_{éq.} = \frac{K_1}{K + \sqrt{\frac{100 - 0{,}5p_{SO_2} \cdot x_{éq.}}{p(p_{O_2} - 0{,}5p_{SO_2} \cdot x_{éq.}}}} = \quad (94)$$

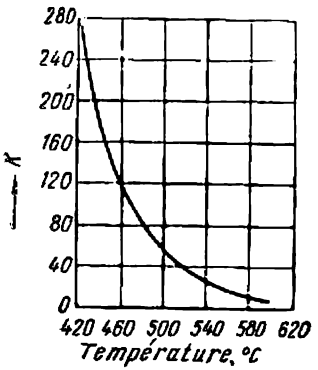


Fig. 66. Les variations de la constante d'équilibre K en fonction de la température ($P = 1$ atm)

De la formule (94) on tire la valeur de $x_{éq.}$ par la méthode des substitutions successives dans l'expression sous la racine carrée de la valeur préalablement calculée de $x_{éq.}$ jusqu'à ce que soit atteinte l'égalité de deux parties de l'expression.

Pour les mélanges gazeux habituels (7% de SO_2 et 11% de O_2) la constante d'équilibre est suffisamment grande pour $x_{éq.}$ soit $> 97\%$ à une température inférieure à 450°C, alors qu'une augmentation ultérieure de la température déterminerait la baisse rapide des K et $x_{éq}$. Toutefois, au départ de la réaction d'oxydation, même en présence de catalyseurs actifs, pour accroître la vitesse de réaction, il est nécessaire que la température soit supérieure à 450 °C.

Parmi des centaines de substances activant la réaction d'oxydation de SO_2, trois seulement peuvent être considérées comme étant les meilleurs catalyseurs: le platine, l'oxyde de fer et le pentoxyde de vanadium.

Le platine est le meilleur catalyseur connu, mais étant donné son prix élevé et sa grande sensibilité d'empoisonnement par certaines impuretés contenues dans le gaz de grillage, en particulier l'arsenic, il n'est plus guère employé. L'oxyde de fer est bon marché, n'est pas attaqué par l'arsenic, mais vu que son action catalytique ne se manifeste qu'à des températures supérieures à 625 °C, c'est-à-dire lorsque $x_{éq.} < 70\%$, il n'est utilisé que pour la première phase d'oxydation de SO_2 jusqu'aux concentrations de x égales à 50-60%. Quant à l'oxyde de vanadium, c'est un catalyseur moins actif que le platine mais revient meilleur marché et son principal avantage réside dans le fait que les composés d'arsenic ont sur lui une action plusieurs milliers de fois plus faible que sur le platine; de sorte que ce catalyseur étant le plus économique de tous les catalyseurs connus, est le seul à être

utilisé dans la préparation de l'acide sulfurique. La masse de contact de vanadium contient en moyenne 7% de V_2O_5 ; comme activeurs on utilisera les oxydes de métaux alcalins entre autres K_2O, et comme porteur les alumosilicates poreux. En général une masse de contact de vanadium se présente sous forme de granules poreuses, de tablettes ou d'anneaux à grande surface interne.

Au cours de la catalyse, l'oxyde de potassium se transforme en $K_2S_2O_7$ facilement fusible, tandis que la masse de contact se présente sous la forme d'un support poreux dont la surface et l'intérieur des pores sont recouverts d'une pellicule d'oxyde de vanadium dissous dans le pyrosulfate de potassium liquide.

La température d'allumage t de la masse de contact à vanadium dépend de la concentration de SO_2 et O_2 et varie entre 400 et 500 °C. Pour un mélange gazeux contenant 7% de SO_2 et 11% de O_2, $t \cong$ $\cong$ 440 °C. A la température d'allumage l'énergie d'activation de l'oxydation de SO_2 tombe brusquement de $E = 188$ jusqu'à $E =$ 92 kJ/g·mol et la réaction est très rapide. A des températures supérieures à 600 °C par suite du frittage et de la formation de composés non actifs l'activité du catalyseur commence à diminuer.

Le processus de la catalyse se fait en plusieurs phases: 1) diffusion des corps réagissants gazeux d'abord vers les granulés du catalyseur, ensuite à l'intérieur de la masse de contact poreuse; 2) sorption de l'oxygène par le catalyseur (passage des électrons du catalyseur vers les atomes d'oxygène); 3) sorption des molécules de SO_2 avec formation d'un complexe $SO_2 \cdot O_2 \cdot$catalyseur; 4) regroupement des électrons avec formation d'un complexe $SO_3 \cdot$catalyseur; 5) désorption de SO_3 et son départ des pores de la masse de contact.

Dans le cas d'un catalyseur à gros granulés la vitesse globale de la réaction est déterminée par la diffusion des corps réagissants (phases 1 et 5). Généralement on cherche à produire des granules de dimensions non supérieures à 5 mm, et dans ce cas le processus se passe dans le domaine cinétique. La vitesse globale du processus dans le domaine cinétique exprimée par rapport à l'unité de volume du catalyseur (dans l'équation 39 on prend, par convention, $F = 1$) sera exprimée par l'équation cinétique suivante:

$$u = \frac{dC_{SO_3}}{d\tau} = k\Delta C - k\left[\frac{C_{SO_2} - C'_{SO_2}}{C_{SO_3}}\right]^{0,8} \cdot C_{O_2} \qquad (95)$$

où C — concentrations courantes, à un moment donné, des gaz correspondants, C' — concentration d'équilibre. Après avoir remplacé les concentrations courantes par les concentrations de départ, l'équation cinétique sous sa forme intégrale devient:

$$K\tau = C_{SO_2} \int_0^x \frac{x^{0,8}}{(x_{eq.} - x)^{0,8} \cdot \left(C_{O_2} - \frac{C_{SO_2} \cdot x}{2}\right)} \cdot dx_{eq.} \qquad (96)$$

dans laquelle τ — durée fictive de contact du gaz avec le catalyseur; la valeur de cette durée est obtenue en divisant le volume V du gaz qui a traversé l'appareil dans l'unité de temps et a été ramené aux conditions normales par le volume v de la masse du catalyseur:

$$\tau = \frac{V}{v}. \tag{97}$$

En utilisant les données expérimentales et en appliquant la méthode d'intégration graphique on détermine à partir de l'équation (96) la valeur de la constante de vitesse k; à l'étude d'un projet, on part de k pour définir la valeur de τ. En se donnant ensuite le rendement de l'appareil V on trouve, d'après la formule (97) le volume du catalyseur v.

La formule (95) est commode pour étudier l'influence des paramètres technologiques sur la marche du processus. En examinant la force motrice de la réaction

$$\Delta C = \left(\frac{C_{SO_2} - C'_{SO_2}}{C_{SO_3}} \right)^{0,8} \cdot C_{O_2} \tag{98}$$

nous voyons qu'elle dépend essentiellement de la concentration de l'oxygène. Par conséquent, la phase la plus lente de la catalyse est la phase de sorption de l'oxygène. Afin d'augmenter le taux d'oxydation de SO_2 on aurait pu accroître la concentration de l'oxygène dans le mélange gazeux, mais cela aurait entraîné une dilution du mélange gazeux par de l'air, par suite, une baisse de la concentration de SO_2 et du rendement de l'installation. C'est pourquoi, pour chaque cas particulier il a été établie une concentration optima de SO_2 dans le mélange gazeux; dans le cas de la combustion du soufre à l'air cette concentration est égale à 8,5 % de SO_2, tandis que dans le cas du grillage des pyrites elle est égale à 7% de SO_2 et à 11% de O_2. A mesure que la réaction se poursuit, la concentration C_{SO_3} augmente et celle de C_{SO_2} diminue, d'où diminution de ΔC ainsi que de la vitesse de la réaction globale suivant une courbe logarithmique (chapitre IV, fig. 16).

Une augmentation de la température déterminera un accroissement de C'_{SO_2} et une baisse correspondante de ΔC. Toutefois, d'après la loi d'Arrhénius (chapitre IV, formule 48) k augmente avec la température. Ceci explique le fait qu'au début de la réaction, lorsque le taux d'oxydation de SO_2 est faible, la vitesse de réaction augmente avec la température (chapitre IV, fig. 18); alors qu'à mesure que le rendement réel se rapproche du rendement d'équilibre, l'influence de la concentration C'_{SO_2} se fait sentir davantage, et la vitesse de réaction diminuera, tandis que la température ira en augmentant.

Pour une température optima donnée et une durée de contact donnée du mélange gazeux avec le catalyseur, le rendement en SO_3 sera maximum. Plus la durée de contact τ (et par suite x_{SO_3}) est courte, plus la température optima sera élevée (chapitre VIII, fig. 44). Par

conséquent, pour avoir dans les appareils de contact la vitesse de réaction maxima on devrait commencer le processus à une température la plus élevée possible, par exemple, au voisinage de 600 °C, poursuivre la réaction suivant la courbe des températures optima (chapitre VIII, fig. 44) et l'achever à 400 °C. Cela aurait nécessité un chauffage préalable du mélange gazeux entrant dans l'appareil et une évacuation continue de chaleur produite par la catalyse. Ceci constitue les conditions mêmes du problème de la construction des appareils de contact modernes lequel problème n'est, toutefois, pas toujours résolu complètement. Ainsi, le mélange gazeux frais arrivant dans l'appareil et contenant SO_2, est réchauffé par les gaz chauds provenant de la réaction (chaleur de réaction) jusqu'à la température d'allumage (440-450 °C), puis au cours de la catalyse la température croît d'abord jusqu'à 600 °C et décroît ensuite. Dans les appareils tubulaires (chapitre VIII, fig. 56) la chaleur de réaction est évacuée sans cesse, mais à l'usage ces appareils se sont montrés peu pratiques. D'un emploi plus courant sont les appareils à plateaux (chapitre VIII, fig. 52 et 67) à évacuation de chaleur par étapes à travers les échangeurs de chaleur placés entre les plateaux. En cas d'un mélange gazeux riche en SO_2 l'on arrive à abaisser la température entre les plateaux en y envoyant un courant d'air froid. Cependant une évacuation de chaleur la plus efficace et une activité maxima du catalyseur sont encore obtenues dans les appareils de contact à catalyseur sous forme de couche fluidisée (chapitre VIII, fig. 59).

Par suite de la destruction et du tassement des granules, de l'encrassement de la couche, de l'empoisonnement du catalyseur par des composés d'arsenic et des effets de températures élevées, la masse de contact à vanadium est remplacée en moyenne une fois tous les 4 ans. Mais si le gaz de grillage n'est pas suffisamment purifié la première couche de la masse de contact est empoisonnée dans quelques jours et le bon fonctionnement de l'appareil est entravé. Pour conserver au catalyseur son activité, le mélange gazeux doit être finement purifié par procédé humide.

Le schéma de principe technologique de fabrication d'acide sulfurique par le procédé de contact est représenté sur la figure 67.

Après la purification grossière sur des électrofiltres qui retiennent une partie des poussières, le gaz de grillage est envoyé à la température voisine de 300 °C dans une tour creuse de lavage, dans laquelle on pulvérise de l'acide sulfurique froid à $\sim$ 75%. Sous l'effet du refroidissement l'anhydride sulfurique et la vapeur d'eau contenus dans ce gaz se condensent sous forme de très fines gouttelettes. Ces gouttelettes dissolvent l'oxyde d'arsenic et le brouillard d'acide arsénique ainsi formé est retenu en partie dans la tour *1* et par le remplissage céramique de la tour *2*. Ces tours retiennent également le restant des poussières, le sélénium et les autres impuretés. Au bas des tours on recueille l'acide sulfurique impur (jusqu'à 8% de la quantité totale de l'acide produit) livré comme acide ne répondant pas aux normes imposées.

La purification définitive du mélange gazeux du brouillard d'acide arsénique qui se prête difficilement au captage est réalisée sur 2-3 électrofiltres humides montés en série. Le principe d'action des électrofiltres humides est identique à celui des électrofiltres secs. Les gouttelettes du brouillard se condensent sur les électrodes de dépôt tubulaires en plomb ou en matière plastique ATM et se rassemblent au bas de l'appareil. La purification du mélange gazeux se termine par son séchage, en vue de l'élimination des vapeurs d'eau, à l'aide de l'huile de vitriol dans la tour à remplissage. On fait généralement monter en série deux tours de séchage. Les tours, les conduites de gaz et les collecteurs d'acide dans la section de la purification sont en acier revêtu de briques antiacides ou de carreaux de diabase. Le gaz sulfureux sec et l'anhydride sulfurique n'étant pas corrosifs, tous les appareils et les tuyauteries qui viennent après les tours de séchage y compris l'absorbeur de monohydrate peuvent être montés en acier au carbone ordinaire sans aucune protection anticorrosive.

Evidemment, de nombreux appareils engendrent une grande résistance au passage du courant gazeux (près de 2 m de colonne d'eau), aussi, pour transporter le gaz, a-t-on recours à un turbocompresseur. Les gaz sont ainsi aspirés depuis les fours à pyrite à travers toute l'installation jusqu'au groupe de contact.

Ce groupe est constitué par la caisse de catalyse, d'un échangeur de chaleur tubulaire et d'un réchauffeur de mise en marche au feu du mélange gazeux non indiqué sur le schéma de la figure 67, dans l'échangeur de chaleur duquel le mélange gazeux est réchauffé avant son entrée dans l'appareil, soit au cours de sa mise en marche, soit dans le cas d'une baisse éventuelle de température à l'intérieur de l'appareil.

On utilise généralement les caisses de catalyse à plateaux (chapitre VIII, fig. 52). Un appareil de ce type se présente sous la forme d'un cylindre métallique de 3 à 8 m de diamètre selon les usines, et de 10 à 20 m de hauteur. A l'intérieur sont disposées de 3 à 5 grilles horizontales avec chacune une couche de catalyseur ou masse de contact sous forme de granules. Entre les couches de catalyseur sont montés des échangeurs de chaleur tubulaires ou à boîte. Le mélange gazeux frais est réchauffé par le gaz chaud provenant de la réaction de contact d'abord dans l'échangeur de chaleur extérieur, ensuite en parcourant en totalité ou en partie successivement 3 échangeurs intérieurs pour arriver finalement à la température de 440-450 °C vers la première couche de la masse de contact. Le réglage de cette température se fait par l'ouverture de vannes. La destination essentielle des échangeurs internes est de refroidir le mélange gazeux partiellement oxydé et réchauffé par la chaleur de réaction de façon à ce que sa température se rapproche par dent de scie de la courbe des températures optima (chapitre VIII, fig. 51). Dans le tableau ci-dessous nous indiquons les données approximatives du régime technologique d'une caisse de catalyse à 4 couches de catalyseur.

Tableau 9

Taux d'oxydation de SO_2 — x par couche de catalyseur pour un mélange gazeux contenant 7% de SO_2 et 11-12 % de O_2

Caractéristiques	1re couche	2e couche	3e couche	4e couche
Température à l'entrée, °C	440-450	490	460	430
Température à la sortie, °C	590	525	470	433
Taux d'oxydation x, %	70-75	90	95-96	97-98

Le rendement des caisses de catalyse dépend de leurs dimensions et varie de 50 à 300 t/24 h. de H_2SO_4. On charge dans l'appareil 200-250 l de masse de contact par tonne de production en 24 heures de travail.

Les appareils de catalyse tubulaires (chapitre VIII, fig. 56 et 58) sont moins employés pour l'oxydation de SO_2 que les caisses de catalyse à plateaux.

L'absorption de l'anhydride sulfurique suivant la réaction:

$$SO_3 + H_2O \longrightarrow H_2SO_4 + 92\,000 kJ$$

est effectuée généralement dans des tours à remplissage, car les absorbeurs à barbotage ou à mousse, tout en fournissant un meilleur rendement opposent aux gaz une grande résistance hydraulique.

Si l'acide absorbeur présente une tension de vapeur d'eau élevée, SO_3 se mélange à l'eau dans la phase gazeuse en formant un brouillard, constitue de très fines gouttelettes d'acide sulfurique très difficilement récupérables. C'est pourquoi la réaction d'absorption est faite à l'aide d'acide concentré. De ce point de vue le meilleur acide absorbeur est l'acide H_2SO_4 à 98,3%, ayant une très faible tension aussi bien en vapeur d'eau qu'en SO_3. Cependant au cours d'un seul cycle il n'est guère possible de réaliser dans la tour à partir d'un acide à 98,3% un oléum de composition standard contenant de 18,5 à 20% d'anhydride sulfurique libre. Etant donné qu'au cours du processus d'absorption adiabatique la tour est le siège d'un fort dégagement de chaleur, la température de l'acide s'élève et l'absorption cesse. Par conséquent, pour obtenir l'oléum, le processus d'absorption doit être mené dans deux tours à remplissage montées en série; dans la première tour on pulvérise de l'oléum, dans la seconde de l'acide à 98,3%. Afin d'obtenir une meilleure absorption, le gaz et l'acide arrivant dans les absorbeurs sont refroidis tous les deux. Dans le procédé de contact la quantité d'acide pulvérisé dans les tours et les absorbeurs est plusieurs fois supérieure à celle réellement nécessaire pour absorber les substances du mélange gazeux (H_2O, SO_3);

cette quantité est déterminée à l'aide du bilan de chaleur. Le refroidissement des acides en circulation est fait sur des réfrigérants à ruissellement dans les tubes desquels arrosés extérieurement d'eau froide circule l'acide à refroidir.

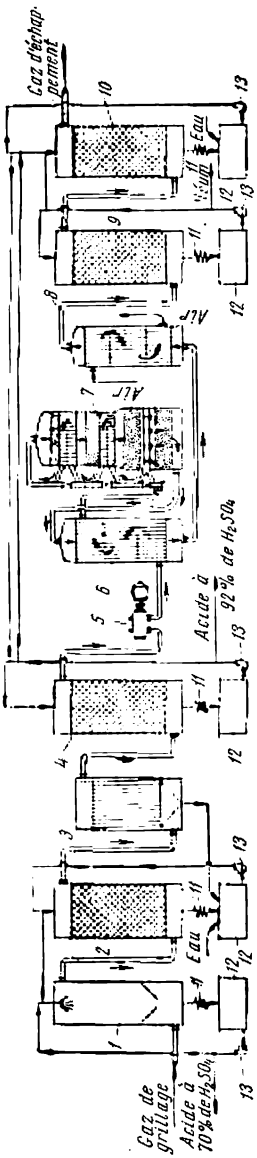


Fig. 67. Schéma de fabrication de l'acide sulfurique par le procédé de contact. *1* — première tour de lavage; *2* — deuxième tour de lavage à remplissage; *3* — électrofiltre humide; *4* — tour de séchage à remplissage; *5* — turbocompresseur; *6* — échangeur de chaleur tubulaire; *7* — caisse de catalyse; *8* — réfrigérant tubulaire du gaz; *9* et *10* — tours d'absorption à remplissage; *11* — réfrigérants pour l'acide; *12* — collecteur d'acide; *13* — pompes centrifuges

On voit ainsi que la fabrication de l'acide sulfurique par le procédé de contact est un processus continu, fortement mécanisé et de grande envergure. Aujourd'hui, on a de plus en plus tendance à appliquer l'automation complexe dans les sections de contact. Les taux de dépense pour la production à partir de la pyrite de 1 t d'acide sulfurique sous sa forme de monohydrate H_2SO_4 sont les suivants : pour la pyrite conventionnelle (à 45% de S) — 0,82 t, pour l'énergie électrique —92 kwh, pour l'eau — 50 m³.

La production de l'acide sulfurique est beaucoup simplifiée en utilisant le gaz obtenu par la combustion du soufre naturel, préalablement fondu et filtré, et presque totalement dépourvu d'arsenic. Pour cela le soufre est brûlé dans l'air séché au préalable par l'acide sulfurique dans une tour à remplissage. On obtient ainsi un mélange gazeux à température d'environ 1000 °C contenant 8% de SO_2 et 13% de O_2 qui est tout d'abord envoyé sous une chaudière à vapeur, ensuite, sans aucune purification, dans l'appareil de catalyse. Par suite de la richesse plus grande en SO_2 et O_2 le rendement de l'appareil travaillant avec ce gaz est supérieur qu'avec celui provenant du grillage des pyrites. L'appareil est dépourvu d'échangeur, puisque la température du gaz est abaissée par addition d'air froid entre les couches du catalyseur. L'absorption de SO_3 se fait de la façon indiquée sur la figure 67. Dans le cas d'appareils de contact à catalyseur sous forme de couche fluidisée, il serait préférable d'utiliser un mélange gazeux contenant 11-12% de SO_2 et 10-9%

de O_2, ce qui permettrait de réduire le volume de l'appareil et de réaliser une certaine économie sur l'énergie électrique nécessaire pour entraîner le turbocompresseur et les pompes.

Les principales tendances que l'on constate aujourd'hui dans l'industrie de fabrication de l'acide sulfurique par le procédé de contact sont: 1) augmentation du rendement des installations par l'emploi de couche fluidisée (four et appareil de contact CF) et d'oxygène, production et traitement de mélanges gazeux concentrés, en utilisant des catalyseurs; 2) application de l'automation; 3) augmentation de la puissance de l'appareillage; 4) utilisation comme matière première de résidus des autres fabrications contenant du soufre (gaz provenant de la métallurgie des métaux non ferreux, hydrogène sulfuré, goudron acide).

5. Concentration de l'acide sulfurique

Dans les processus de nitration, de concentration de l'acide azotique et de synthèse de l'alcool éthylique on utilise l'huile de vitriol ou un acide sulfurique plus concentré, tandis qu'à la fin de ces processus on recueille un acide dilué de concentration de 50 à 80% de H_2SO_4. Cet acide dilué est ensuite concentré dans les mêmes usines par évaporation.

L'évaporation de l'eau des solutions aqueuses de l'acide sulfurique est basée sur ses propriétés physiques indiquées sur le diagramme de la figure 62. D'après ce diagramme nous voyons qu'en chauffant un acide contenant moins de 80% de H_2SO_4, les vapeurs seront constituées presque uniquement par la vapeur d'eau, et c'est seulement lorsque la concentration de l'acide dépassera 93% que les vapeurs contiendront un peu plus de H_2SO_4. La concentration ne pourra être menée au-delà du point azéotropique correspondant à une concentration de 98,3% de H_2SO_4.

Au cours de l'évaporation l'acide perd une partie de son eau de départ que l'on peut encore activer en abaissant la pression (par création du vide) et en augmentant la température. Cependant un accroissement de la température au-delà de 230-250 °C, surtout en présence d'impuretés organiques ou d'autres substances réductrices, aura pour effet de réduire le soufre S^{VI} en S^{IV}, autrement dit, d'amener la formation de SO_2 et par suite une perte d'acide.

L'évaporation de l'acide nécessite une grande dépense de chaleur: 1) pour chauffer l'acide, 2) pour sa déshydratation, c'est-à-dire le départ de H_2O de H_2SO_4 dans la phase liquide et 3) pour évaporer cette eau libérée. Suivant le mode d'amenée de chaleur dans les installations de concentration celles-ci se diviseront en 2 types: 1) appareils à chauffage de l'acide à travers les parois et 2) appareils dans lesquels l'acide est chauffé par contact direct des gaz brûlés.

Les concentrateurs à chauffage à travers les parois sont construits soit sous la forme d'une chaudière chauffée extérieurement par la flamme du foyer ou les gaz brûlés, soit sous la forme d'un cylindre vertical, dont les tubes intérieurs traversés par la vapeur d'eau plongent directement dans l'acide à concentrer. Dans ce dernier type d'appareil on utilise souvent le vide qui permet alors de réduire notablement la température d'évaporation. C'est ainsi que pour un acide à 92% de H_2SO_4 la baisse de pression de 760 à 10 mm Hg diminue sa température d'ébullition de 280 jusqu'à 135 °C et réduit en même temps son agressivité. Cependant la construction des appareils dans lesquels le chauffage de l'acide se fait à travers les parois exige des matériaux particulièrement résistants à la corrosion, en outre, leur rendement est plus faible que dans les appareils à contact direct. C'est pourquoi dans l'industrie, l'on utilise surtout ces derniers.

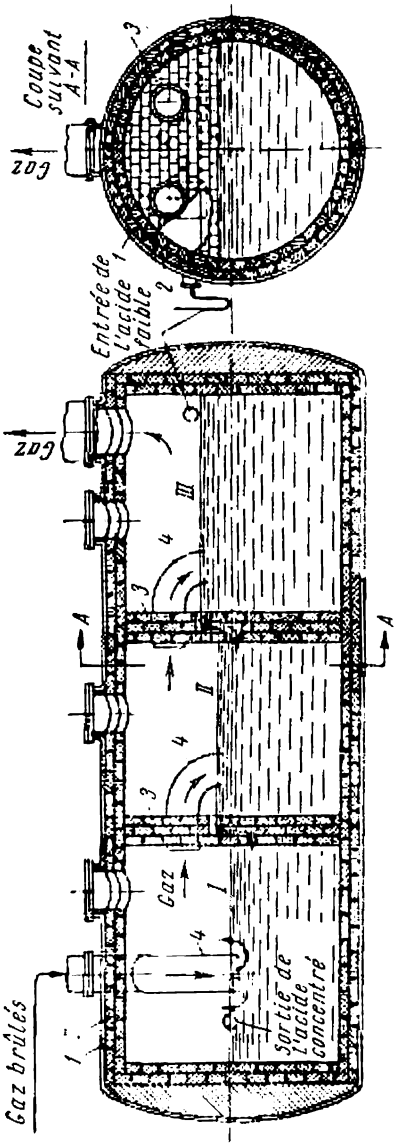


Fig. 68. Concentrateur à tambour: *1* — enveloppe en acier; *2* — revêtement de plusieurs couches; *3* — cloisons; *4* — tuyaux à barbotage; *I*, *II*, *III* — chambres d'évaporation

La construction de ces appareils peut être réalisée par l'un des 4 moyens de préparation de la grande surface de contact entre un gaz et un liquide examinés au chapitre IV. Ainsi, on a utilisé, en tant que concentrateur, des tours creuses à pulvérisation, des tours à remplissage ou encore des appareils à mousse. Aujourd'hui on utilise surtout des concentrateurs du type tambour à barbotage (fig.68).

Les gaz brûlés provenant de la combustion du mazout ou du gaz naturel arrivent dans la chambre *I* d'évaporation finale à la tempé-

rature voisine de 900 °C et sous une pression de 1500 mm H_2O. Les gaz traversent successivement chacune des 3 chambres (2 chambres dans les appareils anciens) par barbotage à vitesse élevée dans l'acide qui mousse abondamment ; au cours de ce barbotage l'acide s'échauffe et une partie de son eau est désorbée. De la troisième chambre s'échappe le gaz à température de 130 °C, passe par un électrofiltre humide qui retient les fines gouttelettes d'acide sulfurique, puis le gaz est rejeté dans l'atmosphère. L'acide sulfurique traverse les chambres du concentrateur à contre-courant du gaz et s'y concentre de 50-80 % à 92-95 % selon la demande de l'usager.

CHAPITRE X

SYNTHÈSE DE L'AMMONIAC

1. L'azote combiné et son rôle dans la nature

L'azote appartient au groupe des éléments chimiques qui jouent un rôle capital dans la nature vivante et dans la vie de l'homme en particulier.

L'azote intervient dans tous les processus biochimiques essentiels. Dans la composition des protéines il constitue les principales matières nutritives pour l'homme et les animaux. Cependant dans les organismes végétaux et animaux la synthèse des protéines est réalisée non pas à partir de l'azote élémentaire, mais de l'azote combiné, c'est-à-dire à partir de nombreux composés azotés.

Pour les végétaux le principal corps intervenant dans la synthèse des substances azotées est l'ammoniac. Selon l'académicien D. N. Prianichnikov « l'ammoniac constitue pour les plantes l'alpha et l'oméga du métabolisme d'azote ». L'ammoniac constitue la base de préparation de l'acide azotique et d'engrais azotés.

En temps de paix, la majeure partie des composés azotés sert à la fabrication d'engrais. Les composés d'azote sont utilisés également dans l'industrie des substances azotées intermédiaires, des colorants, des matières plastiques (celluloïd, aminoplaste), des fibres synthétiques, des produits photographiques, des médicaments et de beaucoup d'autres produits indispensables pour l'économie nationale.

Les composés azotés jouent également un rôle important dans l'industrie des explosifs et des matières incendiaires. Au XIXe siècle on avait mis au point la nitration des composés organiques par l'acide azotique et, aujourd'hui la plupart des substances explosives est à base de composés azotés.

Les plus simples et les plus importants produits de base pour la préparation des composés azotés sont l'ammoniac et l'acide azotique.

A l'état naturel il n'existe presque pas de composés azotés de quelque importance économique, à l'exception peut être d'importants gisements de nitrate de sodium découverts au Chili et, plus tard, en

Afrique du Sud. On peut encore signaler la présence de l'azote combiné sous forme de sulfate d'ammonium obtenu au cours du traitement du gaz de cokerie, mais cette source est assez limitée.

2. Modes de fixation de l'azote atmosphérique

C'est au début du XXe siècle que furent réalisées les premières synthèses des composés azotés à partir de l'azote atmosphérique au moyen des trois procédés suivants: à l'arc, au cyanamide et ammoniacal.

Procédé à l'arc. Ce procédé est basé sur le fait qu'à une température élevée (température de la flamme de l'arc électrique), l'azote s'unit à l'oxygène de l'air suivant la réaction réversible suivante:

$$N_2 + O_2 \rightleftarrows 2NO - 179{,}2 kJ.$$

D'après les données du chapitre VII relatives aux rendements obtenus en NO, on voit que même à température élevée ces rendements sont plutôt faibles ce qui rend difficile le traitement ultérieur des gaz nitreux. La vitesse de la synthèse est très rapide. A la température de 2000 °C l'équilibre s'établit presque instantanément.

Afin d'éviter la dissociation de NO le mélange nitreux à sa sortie du four à arc est immédiatement refroidi, ensuite NO est oxydé jusqu' au stade NO_2 et absorbé dans l'eau; on obtient ainsi l'acide nitrique, ou bien on fait agir NO avec $Ca(OH)_2$ pour obtenir la nitrate de chaux.

La dépense d'énergie par tonne d'azote combiné s'élève à 60 000 kwh.

Plusieurs usines en Norvège et aux Etats-Unis ont utilisé ce procédé de fabrication jusqu'à l'apparition du procédé ammoniacal de fixation d'azote qui était plus économique.

Procédé de cyanamide. Ce procédé est basé sur la réaction du carbure de calcium réduit en fine poussière sur l'azote à la température de 1000 °C:

$$CaC_2 + N_2 \rightleftarrows CaCN_2 + C + 301{,}5 kJ.$$

Le cyanamide de calcium obtenu (avec une teneur de 18 à 20% de N_2) est utilisé en agriculture, dans l'industrie chimique et en métallurgie des métaux non ferreux (chapitre XIV). La quantité d'énergie dépensée par tonne d'azote combiné est de 10 000 à 12 000 kwh.

Aujourd'hui le procédé de cyanamide a perdu son importance d'autrefois.

Procédé ammoniacal. Ce procédé de fixation de l'azote atmosphérique est nettement plus économique que par les procédés précédents et est basé sur la réaction directe entre l'azote et l'hydrogène à température et pression élevées en présence d'un catalyseur.

La dépense d'énergie par tonne d'azote combiné est de beaucoup inférieur à celle des procédés à l'arc ou de cyanamide.

La préparation de l'ammoniac par voie de synthèse a lieu d'après la réaction suivante:

$$N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3 + Q.$$

On voit que pour la synthèse de l'ammoniac il est nécessaire de disposer d'un mélange azote-hydrogène où l'azote et l'hydrogène entrent dans la proportion $N_2 : H_2 = 1 : 3$. La source d'azote est l'air atmosphérique.

Pour la synthèse de l'ammoniac l'azote nécessaire à la formation du mélange azote hydrogène est obtenu de l'air par 2 procédés: 1) séparation physique de l'air en azote et oxygène, 2) en même temps que l'hydrogène en fixant d'abord tout l'oxygène de l'air en CO_2 avec séparation ultérieure de ce dernier du mélange azote-hydrogène. Ce dernier procédé est plus fréquent.

3. Production d'azote et d'oxygène par séparation de l'air liquide

L'air est un mélange physique de gaz constituant autour du globe terrestre une couche gazeuse appelée atmosphère.

Les principaux constituants de l'air sont: azote—78,03%, oxygène 20, 99%, argon—0,94% (en % volumétriques dans l'air sec). En outre l'air contient également en quantités insignifiantes H_2, Ne, He, Kr, Xe, CO_2.

Certains des constituants de l'air ont trouvé une large application dans l'industrie. C'est ainsi que l'azote, en dehors de la synthèse de l'ammoniac, est utilisé pour la préparation du cyanamide de calcium, pour créer un milieu inerte, pour le séchage des produits facilement oxydables... L'oxygène est surtout utilisé pour les réactions industrielles d'oxydation, en particulier à la combustion de combustibles en vue d'obtenir de l'énergie thermique. L'argon est utilisé dans la technique de la lumière en même temps que l'azote, le krypton et le xénon servent pour remplir les lampes à incandescence, le néon — les lampes cathodiques.

Pour séparer l'air en ses constituants on utilise la méthode de la rectification d'air liquide basée sur la différence des températures d'ébullition de chacun des gaz entrant dans la composition de l'air. Le plus compliqué dans cette méthode c'est la liquéfaction de l'air gazeux.

Dans le tableau ci-dessous sont indiquées quelques unes des propriétés physiques des principaux constituants de l'air.

D'après ces données nous voyons que pour réaliser la liquéfaction de l'air on doit appliquer simultanément le refroidissement poussé et des pressions élevées.

Dans l'industrie le refroidissement poussé est obtenu soit par détente d'un gaz comprimé (réduction brusque de pression) avec travail extérieur, soit par détente d'un gaz comprimé (réduction brusque de pression) sans travail extérieur (sans étranglement).

Tableau 10

Température de fusion, d'ébullition et point critique pour N_2, Ar, O_2

Gaz	Température de fusion, °C	Température d'ébullition, °C	Points critiques	
			Température (°C)	Pression (atm)
Oxygène (O_2)	—218,4	—182,95	—118,8	51,35
Argon (Ar)	—189,2	—185,7	—122,4	49,6
Azote (N_2)	—209,9	—195,8	—147,1	34,6

Les méthodes de préparation d'air liquide et sa séparation sur les colonnes de rectification sont étudiées dans le cours « Processus et appareillage utilisés dans l'industrie chimique ».

4. Préparation de l'hydrogène et du mélange azote-hydrogène pour la synthèse de l'ammoniac

Pour la synthèse de l'ammoniac l'hydrogène est obtenu par l'un des procédés suivants: 1) par conversion, c'est-à-dire par réaction de l'oxyde de carbone (CO) avec la vapeur d'eau. Pour ce faire, on utilise le gaz à l'eau ou le gaz mixte provenant de la gazéification (chapitre XVII) du coke ou de tout autre combustible solide; 2) par le procédé du cracking, au cours duquel le méthane est décomposé en ses éléments; 3) par conversion des hydrocarbures gazeux — par réaction du méthane ou de ses homologues avec la vapeur d'eau, le gaz carbonique et l'oxygène; 4) par séparation du gaz de cokerie en liquéfiant tous ses constituants à l'exception de l'hydrogène et partiellement de l'azote; 5) par électrolyse de l'eau ou d'une solution de chlorure de sodium (chapitre XIII); 6) par réduction de l'hydrogène de la vapeur d'eau à l'aide du fer métallique avec réduction ultérieure du fer par du gaz à l'eau.

Autrefois, la plus grande partie de l'hydrogène pour la synthèse de l'ammoniac était obtenue par la gazéification du coke suivie de la conversion de l'oxyde de carbone. Actuellement, dans la production de l'hydrogène le combustible solide est remplacé par des combustibles gazeux: le gaz naturel (contenant du méthane), les sous-produits gazeux de l'industrie du pétrole, les gaz résiduaires provenant de la préparation de l'acétylène à partir du gaz naturel.

Compte tenu de l'importance des divers procédés industriels de préparation de l'hydrogène, nous examinerons dans le présent cours successivement les procédés par conversion du CO, du CH_4 et la séparation de gaz de cokerie. Dans tous ces procédés, en même temps que

l'hydrogène, on obtient une certaine quantité d'azote, on aura donc, tout formé, le mélange gazeux nécessaire pour la synthèse de l'ammoniac dans la proportion $N_2 : H_2 = 1 : 3$.

La préparation de l'hydrogène ou du mélange azote-hydrogène par conversion de l'oxyde de carbone avec la vapeur d'eau est d'un emploi courant aussi bien en U.R.S.S. que dans d'autres pays du monde.

La réaction entre l'oxyde de carbone et la vapeur d'eau se fait suivant la réaction réversible:

$$CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2 + Q.$$

A la température de 500° C $Q = 36{,}6$ kJ.

Pour avoir de l'hydrogène pur on utilise le gaz à l'eau, tandis que pour obtenir un mélange azote-hydrogène nécessaire pour la synthèse de l'ammoniac, on emploie soit le gaz mixte, soit un mélange analogue, dans lequel la proportion de la somme hydrogène + oxyde de carbone et de l'azote se rapproche de 3: 1. Ainsi, on utilisera, par exemple, un mélange gazeux contenant: CO-34%, H_2-37%, N_2-22%, CO_2-6%, CH_4 et H_2S-près de 1%.

Le mélange gazeux doit être au préalable débarrassé de l'hydrogène sulfuré qui pourrait provoquer un empoisonnement du catalyseur utilisé au cours de la conversion de l'oxyde de carbone par la vapeur d'eau. En outre, l'hydrogène sulfuré a une action corrosive marquée sur les métaux.

L'extraction de l'hydrogène sulfuré des mélanges gazeux se fait par différents procédés aussi bien physiques que chimiques couramment utilisés dans l'industrie. Le choix du procédé pour éliminer l'hydrogène sulfuré et les autres composés sulfureux dépend d'un certain nombre de facteurs: taux d'hydrogène sulfuré dans le mélange gazeux initial, degré de purification désiré, etc...

La synthèse de l'ammoniac exigeant un mélange gazeux presque totalement exempt d'hydrogène sulfuré, on utilisera donc 2 types de procédé de purification par voie chimique: procédé sec et procédé humide. Parmi les procédés secs on distinguera le procédé de purification dans lequel le mélange gazeux passe sur une masse solide contenant de l'oxyde de fer hydraté, une certaine quantité de CaO et de la sciure de bois. Malgré l'encombrement d'une telle installation, ce procédé est encore largement utilisé. Au cours du passage du mélange gazeux sur la masse filtrante, l'hydrogène sulfuré réagit sur l'oxyde de fer hydraté et forme du sulfure ferreux; celui-ci est ensuite régénéré par un courant d'air ou d'oxygène. On aura donc les réactions suivantes, d'abord absorption de l'hydrogène sulfuré:

$$Fe_2O_3 \cdot xH_2O + 3H_2S = Fe_2S_3 \cdot xH_2O + 3H_2O,$$

puis régénération du fer:

$$Fe_2S_3 \cdot xH_2O + 1{,}5\,O_2 = Fe_2O_3 \cdot xH_2O + 3\,S.$$

ou la réaction totale suivante :

$$3H_2S + 1{,}5\,O_2 = 3\,H_2O + 3\,S.$$

La qualité de la purification dépend essentiellement de la température (27-39 °C) et de la teneur en eau de la masse filtrante. Une fois que la masse a absorbé 40-50% de soufre, elle doit être remplacée. Parmi les procédés humides, signalons celui à base d'arsenic et de soude où les solutions des sels hydroxythio-arsénicals absorbent en milieu alcaline l'hydrogène sulfuré, tandis qu'au cours de la régénération par insufflation d'air elles libèrent le soufre à l'état élémentaire d'après les réactions suivantes :
d'abord absorption de l'hydrogène sulfuré :

$$Na_4As_2S_5O_2 + H_2S = Na_4As_2S_6O + H_2O, \qquad (a)$$

ensuite régénération de la solution :

$$Na_4As_2S_6O + 1/2\,O_2 = Na_4As_2S_5O_2 + S. \qquad (b)$$

Pour éliminer l'hydrogène sulfuré d'un mélange gazeux on utilise également les solutions aqueuses de mono-, di- et triéthanolamine. L'épuration se fait suivant une réaction d'absorption et de désorption typique décrite dans le chapitre VI.

Le monoéthanolamine ($NH_2CH_2CH_2OH$) agit sur l'hydrogène sulfuré suivant les réactions principales :

$$2RNH_2 + H_2S \rightleftarrows (RNH_3)_2S$$

et

$$(RNH_3)_2S + H_2S \rightleftarrows 2RNH_3HS$$

où R — groupement CH_2CH_2OH.

Au cours de l'absorption de l'hydrogène sulfuré à la température de 20-40 °C, la réaction a lieu de gauche à droite ; tandis que lorsque la température atteint et dépasse 100 °C la réaction se fait en sens inverse, autrement dit l'hydrogène sulfuré se dégage de la solution qui est régénérée.

On emploie généralement des solutions d'éthanolamine de concentration de 10 à 15% en poids. L'hydrogène sulfuré qui se dégage au cours de la régénération peut être utilisé pour la préparation de l'acide sulfurique.

Les procédés examinés ci-dessus sont des procédés-types utilisés dans l'industrie pour débarrasser de l'hydrogène sulfuré les gaz provenant des gazogènes, des fours à coke et du traitement du pétrole.

Une fois l'hydrogène sulfuré éliminé, le gaz mixte est envoyé dans l'installation de conversion de CO par la vapeur d'eau.

P r o c é s s u s d e c o n v e r s i o n. La réaction de conversion de CO par la vapeur d'eau se fait de gauche à droite avec un dégagement de chaleur mais sans changement de volume ; par conséquent, une élévation de pression ne pourra agir que sur la vitesse de réaction en diminuant le temps pour atteindre l'état d'équilibre. Alors qu'une

élévation de température, au contraire, déplacera l'équilibre de la réaction vers la gauche, c'est-à-dire dans le sens indésirable. Cependant, à des températures basses la réaction, même en présence d'un catalyseur, se fait très lentement. Par conséquent, pour que la réaction se fasse dans des délais raisonnables elle doit être menée à la température voisine de 500 °C.

D'après ce que nous savons déjà sur les réactions exothermiques réversibles (chapitres IV, VII et VIII) telles que la conversion de CO, la température optima diminue au fur et à mesure que le taux de conversion croît, alors que la température réelle va aller en augmentant

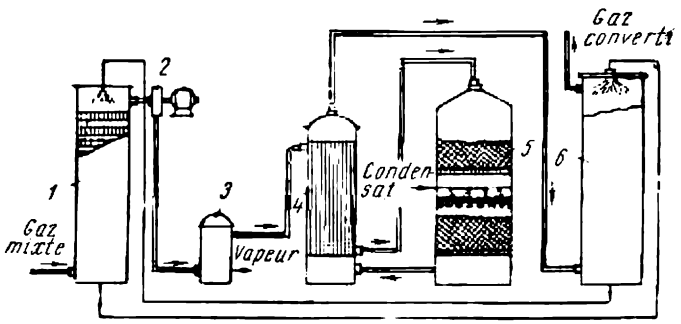


Fig. 69. Schéma de principe de conversion d'oxyde de carbone à deux étages: *1* — tour de saturation; *2* — turboventilateur; *3* — mélangeur de gaz et de vapeur d'eau; *4* — échangeur de chaleur; *5* — convertisseur; *6* — tour de réchauffement d'eau

si la chaleur de réaction n'est pas évacuée. Pour éviter ce fait contradictoire on s'efforcera 1) de réchauffer le mélange gaz-vapeur avant la conversion et 2) de mener la conversion, tout au moins dans les appareils de type nouveau, en 2-3 phases avec abaissement de la température aux dépens de l'évaporation d'eau entre deux phases successives. Pour accroître dans une certaine mesure la quantité de CO transformée, les quantités de CO et de H_2O ne sont pas prises dans leur proportion stœchiométrique, mais dans la proportion de 1 : 4.

La réaction de conversion de CO est catalytique. Comme catalyseur on utilisera les oxydes de métaux tels que fer, chrome, nickel, cobalt, cuivre, manganèse, zinc, magnésium, potassium, thorium et vanadium.

Dans l'industrie, on se sert des catalyseurs à base d'oxyde de fer avec addition d'activeur sous forme d'oxyde de chrome, aluminium, potassium et manganèse. Bien que les catalyseurs à base de cobalt, nickel, cuivre et certains autres métaux soient plus actifs que ceux à base d'oxyde de fer, leur emploi est toutefois limité par le fait qu'ils sont plus sensibles à l'empoisonnement par les composés du soufre.

En outre, tous ces catalyseurs sont d'un prix plus élevé que ceux à base d'oxyde de fer.

On donne ci-après la composition éventuelle d'un catalyseur à base d'oxyde de fer en % :

Composants :	Fe_2O_3	Cr_2O_3	Al_2O_3	K_2O,	N_2O	MnO	CaO	autres
Quantité en % :	83,4	7,6	3,5		3,6	0,4	0,4	1,1

Les catalyseurs sont utilisés sous forme de pastilles.

La présence d'hydrogène sulfuré et d'autres composés sulfureux (COS, CS_2) dans le gaz à l'eau ou gaz mixte entraîne l'empoisonnement du catalyseur. Cependant cet empoisonnement est facilement réversible : si l'on élimine du mélange gazeux l'hydrogène sulfuré, ou si l'on augmente la consommation de vapeur d'eau, on arrivera à rétablir l'activité du catalyseur.

Bien que l'élévation de pression détermine l'intensification des réactions secondaires, il y a cependant intérêt à mener la conversion de CO à des pressions de 10-30 atm. Dans ce cas, la vitesse de la réaction fondamentale (conversion de CO) augmente, ce qui permet de réduire la température du processus et, par suite, d'économiser la vapeur ; en outre, le volume de l'appareillage se voit amoindri.

La réaction de conversion de CO se faisant avec dégagement de chaleur, dans le cas où le mélange gazeux entrant dans l'appareil est suffisamment riche en CO, elle s'entretiendra d'elle-même.

Le schéma de la figure 69 montre une installation à deux étages pour la conversion de l'oxyde de carbone à l'aide du gaz à l'eau ou gaz mixte refroidi et purifié obtenu par gazéification du combustible solide. La conversion se fait à la pression de 1,2-1,3 atm. Le mélange gazeux entrant à 20-30 °C dans la tour de saturation *1* à remplissage qui est arrosé d'eau chaude à une température voisine de 85 °C, s'y réchauffe jusqu'à 75-80 °C et est saturé de vapeur d'eau dans la proportion : vapeur d'eau : gaz = 1 : 1, tandis que l'eau arrosant le remplissage se refroidit jusqu'à 68-70 °C.

Turboventilateur *2* envoie le gaz dans le mélangeur *3*, dans lequel on injecte de la vapeur d'eau sous la pression de 1,5-2 atm. Le mélange de gaz et de vapeur d'eau ainsi obtenu dans la proportion vapeur d'eau : oxyde de carbone = 1,5 : 1 et à la température de 100-110 °C arrive dans l'échangeur *4* où il est réchauffé par le gaz converti jusqu'à 400-450 °C et passe ensuite dans le convertisseur *5*, où il traverse successivement deux couches de catalyseur. La construction et le fonctionnement des convertisseurs ont été déjà décrits (chapitre VIII, fig. 54). Le gaz converti à la température 485 °C est refroidi dans l'échangeur *4* jusqu'à 170-180 °C et traverse ensuite la tour de réchauffement d'eau *6* à remplissage et arrosée d'eau à 68-70 °C arrivant de la tour de saturation *1* ; le gaz s'y refroidit jusqu'à 80-85 °C, alors que l'eau se réchauffe jusqu'à 85-90 °C et revient ensuite dans la tour de saturation.

Le schéma du processus de conversion (fig. 69) montre bien, et cela typique pour l'industrie chimique, comment la chaleur de réac-

tion est utilisée pour réchauffer les masses réagissantes entrant dans l'appareil de réaction.

La conversion de CO sous la pression de 10 à 30 atm diffère peu de celle qui a lieu sous la pression atmosphérique (1,2-1,3 atm) en ce qui concerne la continuité des corps réagissants, toutefois le régime thermique est un peu différent à cause de la pression appliquée. C'est ainsi que la vapeur d'eau a une température plus élevée de même la saturation du mélange gazeux en eau se fait à une température plus haute.

La vitesse volumétrique du gaz dans un convertisseur travaillant sous une pression voisine de la pression atmosphérique (1,2-1,3 atm) varie entre 270 et 400 m^3 par m^3 de volume du catalyseur par heure (suivant la durée de travail du catalyseur) ; alors que sous une pression de 13 atm cette vitesse serait voisine de 1200 m^3 par heure et par m^3 de catalyseur, et sous une pression de 25 atm elle serait égale à 1800 m^3 en calculant sur les conditions normales (0 °C ; 1 atm).

Un des problèmes principaux concernant l'amélioration du processus de la conversion du CO est de trouver des catalyseurs doués à basses températures d'une activité suffisante ; une telle résolution du problème amenerait, d'une part, une oxydation plus profonde de l'oxyde de carbone et, d'autre part, une économie appréciable de vapeur d'eau. Une purification plus poussée du gaz entrant dans le convertisseur constitue également un facteur important, puisque ceci entraînerait une augmentation du rendement de l'appareil et, en même temps, une diminution de la corrosion de tout l'appareillage.

La réalisation du processus de conversion de CO en couche fluidisée du catalyseur est certainement digne d'intérêt.

Préparation de l'hydrogène par conversion du méthane. La réaction du méthane sur la vapeur d'eau, le gaz carbonique ou l'oxygène se fait suivant les réactions :

$$CH_4 + H_2O \rightleftarrows CO + 3H_2 - 206{,}4\text{kJ} \qquad (a)$$

$$CH_4 + CO_2 \rightleftarrows 2CO + 2H_2 - 248{,}3\text{kJ} \qquad (b)$$

$$CH_4 + 0{,}5O_2 \rightleftarrows CO + 2H_2 + 34{,}8\text{kJ} \qquad (c)$$

Des réactions identiques avec formation des mêmes produits ont lieu entre les homologues du méthane et les oxydants précités. D'une façon générale, l'interaction des homologues du méthane avec la vapeur d'eau est traduite par la réaction suivante :

$$C_nH_{2n+2} + nH_2O = nCO + (2n + 1)H_2. \qquad (d)$$

Dans toutes ces réactions l'oxyde de carbone formé est ensuite oxydé par la vapeur d'eau :

$$CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2 + 41{,}0\text{kJ}. \qquad (e)$$

En définitive, la réaction totale de la conversion de CH_4 par la vapeur d'eau se fait avec une dépense de chaleur :

$$CH_4 + 2H_2O \rightleftarrows CO_2 + 4H_2 - 165{,}4\text{kJ} \qquad (f)$$

Le choix des substances oxydantes ou de leurs combinaisons dépend de la destination du processus et des considérations technico-économiques. Généralement, comme substance oxydante on utilise la vapeur d'eau. Afin d'accroître le rendement en hydrogène la vapeur d'eau est employée en excès par rapport à sa quantité stœchiométrique.

La conversion du méthane par la vapeur d'eau est menée aussi bien sous une pression voisine de la pression atmosphérique que sous une pression élevée. Sous pression élevée l'équilibre de la réaction réversible (a) se déplacera vers la gauche (ceci n'est pas désirable) ; c'est pourquoi pour obtenir un rendement identique à celui que l'on aurait pu obtenir sous une pression voisine de la pression atmosphérique, il est indispensable de mener la réaction à une température élevée. Dans certains cas, il est même plus intéressant de la mener sous une pression élevée, de l'ordre de 20 à 30 atm. Ainsi, en utilisant pour la conversion du méthane le gaz naturel arrivant à l'usine sous une certaine pression, il ne serait pas rationnel de diminuer sa pression pour réaliser la réaction de la conversion et de comprimer ensuite le gaz converti pour effectuer sa purification et son traitement ultérieur. Dans ce cas, la conversion du méthane sous pression élevée déterminerait non seulement une économie appréciable d'énergie nécessaire pour comprimer le gaz converti, mais encore permettrait de réduire la capacité de l'appareillage et la longueur totale des tuyauteries.

La conversion du méthane effectuée sans l'empoi de catalyseur nécessiterait des températures élevées, de l'ordre de 1300-1400 °C. En outre, déjà à partir de 750 °C, à côté de la réaction principale a lieu la dissociation thermique du méthane ($CH_4 \rightarrow C + 2\ H_2$) avec dégagement du carbone libre.

En pratique, la conversion du méthane est menée le plus souvent à une température comprise entre 700 et 1000 °C en présence du nickel comme catalyseur activé par les oxydes d'aluminium, de magnésium et de chrome. Dans ces conditions on aura une conversion du méthane presque conforme à son état d'équilibre avec, en même temps, des vitesses volumétriques assez élevées. Par un dosage convenable des substances oxydantes par rapport aux hydrocarbures gazeux arrivant dans l'appareil, on évitera le dégagement de carbone sur le catalyseur.

Un catalyseur de nickel est particulièrement sensible envers les composés sulfureux contenus dans les gaz devant être convertis. Toutefois l'empoisonnement du catalyseur par les composés sulfureux est, dans une certaine mesure, réversible. En pratique courante la durée d'action d'un catalyseur de nickel dépasse 4 ans.

Dans l'industrie, la synthèse de l'ammoniac est réalisée par 2 types de conversion des hydrocarbures gazeux selon le mode de chauffage utilisé.

Le schéma de la figure 70 montre la conversion du méthane par la vapeur d'eau en deux stades.

Le gaz naturel contenant du méthane à une pression voisine de la pression atmosphérique entre dans l'échangeur *1* où il est réchauffé

jusqu'à 380 °C par le gaz converti sortant du convertisseur d'oxyde de carbone *9*. Ensuite il est épuré des composés sulfureux dans un absorbeur *2* rempli d'absorbant à base d'oxyde de zinc. A la température de 380 °C on obtient un gaz presque totalement débarrassé des composés sulfureux (il n'y reste que 2-3 mg de soufre par m^3 de gaz). Une fois purifié le gaz est envoyé dans le mélangeur *3* où il est mélangé à la vapeur d'eau portée à 380 °C dans le surchauffeur *10*. Le mélange mixte ainsi obtenu dans la proportion vapeur d'eau : gaz = 2, 5 : 1 passe ensuite pour le premier stade de conversion du méthane dans le convertisseur tubulaire *4*. Le catalyseur de nickel est logé dans des tubes en acier chrome-nickel réfractaire suspendus verticalement et chauffés extérieurement par les gaz de combustion. Le mélange gaz-vapeur d'eau traverse les tubes de haut en bas et se réchauffe depuis 380 °C à l'entrée jusqu'à 700 °C à la sortie des tubes. Au cours de ce passage le méthane est converti à environ 70%. La conversion ultérieure du méthane a lieu dans le convertisseur de deuxième stade *5* rempli de catalyseur de nickel. Ce convertisseur reçoit de l'air et sa température intérieure peut atteindre 1000 °C grâce à la combustion d'une partie du gaz. L'injection d'air dans le deuxième convertisseur est réglée à l'aide d'un régulateur de telle sorte que la quantité d'azote et d'hydrogène dans le mélange converti final corresponde à la proportion de 1 : 3.

Le méthane libre qui a échappé à la réaction réagit presque totalement dans le convertisseur *5* avec la vapeur d'eau, et le gaz converti à la température voisine de 850 °C passe dans la chaudière à chaleur perdue *7* où sa température tombe jusqu'à 400 °C. Ensuite le gaz passe dans le convertisseur du CO. Afin de maintenir la température du gaz à un niveau donné, on place en avant du convertisseur de CO un humecteur *6*, à travers lequel en cas de besoin, une partie du gaz est envoyée directement depuis le convertisseur de deuxième stade sans passer par la chaudière à chaleur perdue. A l'intérieur, l'humecteur est arrosé d'eau de condensation dont l'évaporation contribue à la saturation complémentaire du gaz en eau, tandis que la température du gaz est abaissée.

De la chaudière à chaleur perdue et de l'humecteur le mélange gaz-vapeur est dirigé dans le mélangeur de gaz et de vapeur d'eau *8* dans lequel, en cas de nécessité, on injectera de la vapeur d'eau pour obtenir un mélange de gaz et de vapeur d'eau en proportion requise. Ensuite, à la température voisine de 400 °C le mélange passe dans le convertisseur d'oxyde de carbone à deux étages *9* rempli d'un catalyseur de ferrochrome. A la sortie du convertisseur *9* la température du mélange est maintenue aux environs de 410 °C par injection d'eau de condensation entre les deux étapes de la conversion. Du convertisseur *9* le gaz converti sort par deux courants parallèles et après avoir traversé l'échangeur *1*, le surchauffeur *10* et s'être refroidi est soumis à une épuration qui le débarrassera du CO_2 et du CO.

Le schéma de la figure 71 montre la conversion en un seul stade du méthane avec un mélange de vapeur d'eau et d'oxygène. Le gaz

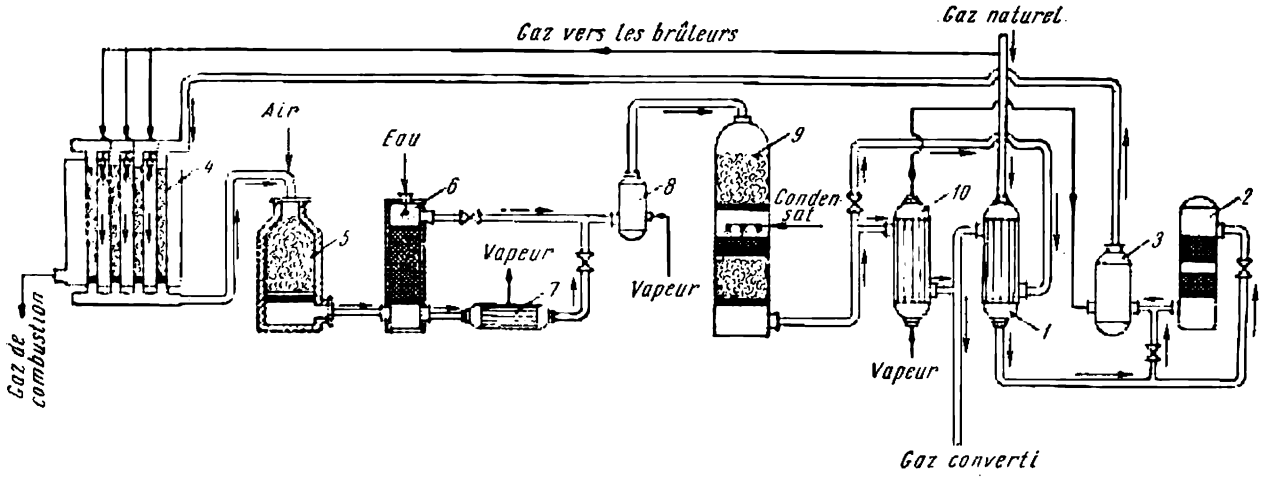


Fig. 70. Schéma de conversion du méthane en 2 stades: *1* — échangeur de chaleur; *2* — absorbeur; *3* — mélangeur de gaz et de vapeur d'eau; *4* — convertisseur tubulaire du méthane; *5* — convertisseur à cuve du méthane; *6* — humecteur; *7* — chaudière à chaleur perdue; *8* — mélangeur de gaz et de vapeur d'eau; *9* — convertisseur d'oxyde de carbone; *10* — surchauffeur

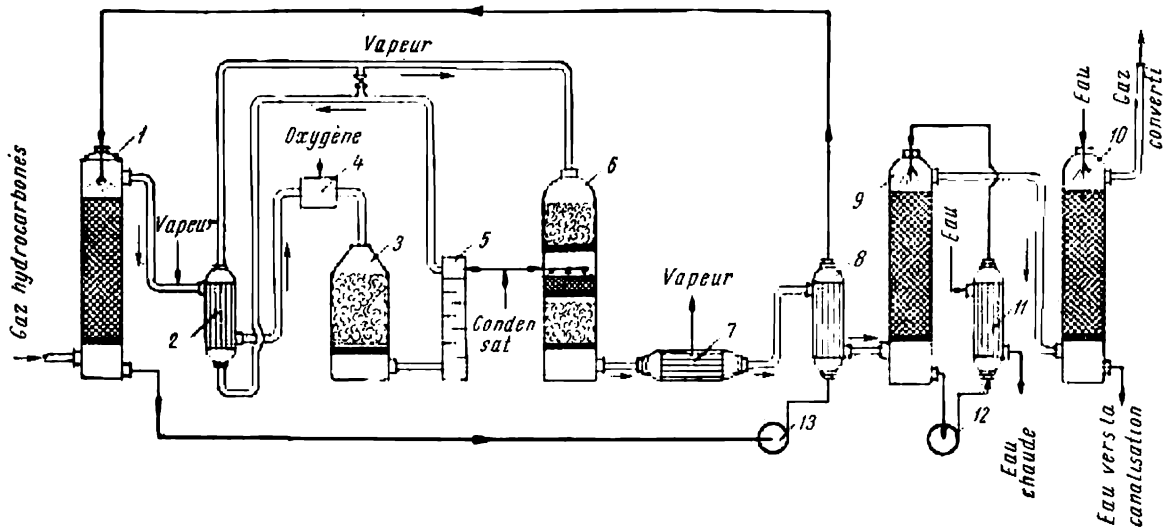


Fig. 71. Schéma de conversion du méthane en un seul stade: *1* — tour de saturation; *2* — échangeur de chaleur; *3* — convertisseur; *4* — mélangeur; *5* — humecteur; *6* — convertisseur d'oxyde de carbon; *7* — chaudière à chaleur perdue; *8* — échangeur de chaleur de réchauffement d'eau; *9* — tour de réchauffement; *10* — tour de condensation; *11* — échangeur de chaleur; *12* et *13* — pompes

naturel à la pression voisine de la pression atmosphérique arrive dans la tour de saturation *1* arrosée d'eau chaude (83 °C), s'y enrichit en vapeur d'eau jusqu'une proportion vapeur d'eau : gaz = 0,4 : 1. A sa sortie de la tour le gaz est encore additionné de vapeur d'eau jusqu'à ce qu'on ait (en volumes) vapeur d'eau : gaz = 1 : 1, puis le mélange gaz-vapeur est envoyé dans l'échangeur *2* où il est réchauffé jusqu'à 500-600 °C par les gaz chauds sortant du convertisseur *3*. Juste avant la conversion du méthane le mélange gaz-vapeur passe par le mélangeur *4* dans lequel on injecte soit de l'oxygène pur, soit un mélange d'air et d'oxygène (environ 40% d'O_2) dans le cas où l'on chercherait à obtenir un mélange azote-hydrogène.

Ensuite le mélange gaz-vapeur en proportion bien déterminée des composants et à la température de 450 °C est dirigé dans le convertisseur de méthane *3* rempli de catalyseur de nickel. Le convertisseur est alors le siège des réactions a, b, c, d, c'est-à-dire des réactions endothermiques et exothermiques, en outre la quantité des composants est calculée de telle sorte que la réaction totale soit exothermique et qu'elle s'entretienne d'elle-même sans apport de chaleur de l'extérieur. A la sortie du convertisseur la température du gaz est maintenue aux environs de 800 °C et, dans ce cas, la quantité de méthane non transformé ne dépasse guère 0,5%. Du convertisseur le gaz est envoyé dans l'humécteur *5* où son taux de saturation en vapeur d'eau est encore augmenté aux dépens de l'évaporation du condensat avec refroidissement du gaz jusqu'à 750 °C. Après quoi le gaz traverse l'échangeur *2* et arrive à la température d'environ 400 °C dans le convertisseur d'oxyde de carbone *6* à 2 étages rempli de catalyseur de ferrochrome. Afin de conserver dans le mélange gazeux la proportion convenable entre le gaz et la vapeur d'eau celle-ci y est ajoutée au cours du passage du mélange vers le convertisseur.

Le maintien de la température du convertisseur au niveau donné est obtenu en y injectant entre les deux étages de la conversion de l'eau de condensation ou de la vapeur ainsi que par l'amenée d'une partie du gaz de l'humecteur sans passer par l'échangeur. A la sortie du convertisseur la température du gaz est maintenue aux environs de 400 °C. Une fois converti le gaz traverse la chaudière à chaleur perdue *7* donnant naissance à de la vapeur d'eau à la pression de 5 atm abs. de là, après s'être refroidi jusqu'à 180 °C passe d'abord dans l'échangeur de chaleur de réchauffement d'eau *8*, puis, successivement dans les tours de réchauffement *9* et de condensation *10* de l'eau. L'eau sortant du réchauffeur *8* à 85 °C est envoyée pour l'arrosage de la tour de saturation *1*.

Le convertisseur de méthane du type cuve se présente sous la forme d'un cylindre vertical avec chemise en tôle d'acier doublée intérieurement de réfractaire. Le cylindre est rempli de catalyseur laissant un faible espace libre au-dessus de ce dernier, et empêchant ainsi toute inflammation éventuelle du gaz et par suite la formation de suie. Le gaz arrive dans l'appareil avec une vitesse linéaire de 100 m/s.

Si, dans le convertisseur du méthane *3* au lieu d'air enrichi d'oxygène on injecte de l'oxygène pur, dans ce cas l'azote nécessaire à la synthèse de l'ammoniac est additionné au gaz converti plus tardivement.

Epuration du gaz converti. Le gaz converti contient des gaz inutiles pour la synthèse de l'ammoniac (CO_2CH_4) et des impuretés nuisibles au catalyseur (CO, H_2S) qui doivent être éliminés. D'ailleurs la quantité de substances inutiles ou nuisibles pour la synthèse de l'ammoniac varie selon la nature de la matière première employée, ainsi que suivant le procédé de conversion du méthane et du CO. Ainsi, le gaz obtenu à partir du gaz mixte par conversion du CO avec la vapeur d'eau à la composition suivante :

Composants : $H_2 + N_2 \left(\frac{H_2}{N_2} = 3\right)$	CO_2	CO	$CH_4 + Ar$	O_2	H_2S
Quantités en % : 68	28	3	0,5	0,1	0,1

En pratique pour purifier le gaz converti on utilise différents procédés : 1) adsorption des impuretés par des sorbants solides, 2) absorption par des sorbants liquides, 3) condensation des impuretés par refroidissement poussé, 4) hydrogénation catalytique.

L'épuration par sorbants solides de CO_2 et H_2S est peu pratique à cause de la difficulté de régénérer ensuite ces sorbants et aussi par suite de la périodicité du processus.

La purification par des sorbants liquides est plus courante et est utilisée dans la synthèse de l'ammoniac en vue d'éliminer CO_2, CO et H_2S du gaz converti.

Tous ces processus sont des processus d'absorption et de désorption typiques, dont le principe a été décrit au chapitre VI.

L'épuration par condensation avec refroidissement poussé est utilisée pour la préparation de l'hydrogène à partir du gaz de cokerie.

Quant à l'épuration catalytique, elle est utilisée surtout pour éliminer de faibles quantités de CO, CO_2 et O_2 selon les réactions :

$$CO + 3H_2 \longrightarrow H_2O + CH_4$$
$$CO_2 + 4H_2 \longrightarrow 2H_2O + CH_4$$
$$O_2 + 2H_2 \longrightarrow 2H_2O$$

L'élimination du gaz converti de CO_2 se fait généralement en utilisant des sorbants liquides. Parmi les divers corps contenus dans le gaz converti l'acide carbonique est celui qui se dissout le mieux dans l'eau et encore davantage dans les alcalis. Pour réduire dans une certaine mesure la consommation d'alcalis l'élimination de CO_2 est faite en 2 stades. Tout d'abord le gaz est lavé dans des tours à remplissage à l'eau froide arrivant sous pression de 16-25 atm ; au cours de ce lavage une grande partie de CO_2 est absorbée. L'eau sous pression sortant de la tour fait tourner une turbine montée sur le même arbre que la pom-

pe de circulation amenant l'eau en haut de la tour (chapitre III, fig. 12). Ceci permet de récupérer 60 % de l'énergie dépensée pour élever l'eau dans la tour. A l'intérieur de la turbine la pression baisse jusqu'à la pression atmosphérique, la dissolution des gaz diminue et un gaz se désorbe de l'eau qui contient environ 80 % de CO_2, 11 % de H_2 ainsi que N_2, H_2S et autres. Ce gaz peut très bien être utilisé pour la préparation du carbamide, de la glace sèche et d'autres produits. L'eau après son refroidissement dans des tours de réfrigération revient dans la tour pour le ruissellement. Ce qui reste de l'acide carbonique est éliminé du mélange azote-hydrogène au cours de son lavage avec une solution de soude caustique ou à tout autre absorbant possédant une plus forte affinité d'absorption pour CO_2 que l'eau.

Aujourd'hui le procédé d'épuration des gaz à l'aide d'éthanolamine se répand de plus en plus. L'absorption de CO_2 se fait par des solutions aqueuses du mélange de mono- et diéthanolamine à la concentration de 12-35 % à la température de 40-45 °C. Les carbonates et les bicarbonates d'amine formés au cours de l'absorption de CO_2 sont assez facilement décomposés ensuite par chauffage avec libération de CO_2. La régénération de la solution est faite généralement à une température légèrement supérieure à 100 °C.

L'épuration du gaz converti de l'oxyde de carbone est le plus souvent effectuée à l'aide des solutions ammoniacales des sels de cuivre ou monovalent comme, par exemple, le carbonate ou le formiate cuivreux, absorbant CO avec formation de composés complexes. A température et pression ordinaires la capacité d'absorption des solutions ammoniacales de cuivre est faible. Par contre, en augmentant la pression et en diminuant la température leur capacité d'absorption augmente. Ceci explique la raison pour laquelle en vue de éliminer CO d'un mélange gazeux, on applique des pressions élevées (100-300 atm) et des températures comprises entre 0 et 25 °C (à plus basse température il pourrait se produire une cristallisation de la solution). La régénération de la solution ammoniacale de cuivre se fait en diminuant la pression jusqu'à la pression atmosphérique et en chauffant la solution. Généralement on utilise des solutions ammoniacales de cuivre d'acides faibles — acide carbonique (carbonates) et acide formique (formiates) ; cependant les solutions de carbonates sont plus employées car, les solutions de formiates se décomposent plus facilement de qui nécessite leur renouvellemenr fréquent.

Au cours de la régénération de la solution qui se fait à 77-79 °C sous la pression atmosphérique (il est rationnel d'effectuer la régénération des solutions ammoniacales de cuivre sous vide), le complexe formé dissocie et CO est désorbé ; en outre, la solution perd une partie de son NH_3 qui devra, par conséquent, être de temps en temps ajouté pour compenser ces pertes.

Une fois régénérée et refroidie la solution repasse dans le circuit pour absorber à nouveau le CO. Après l'épuration le mélange gazeux ne contient que des traces de CO_2 et de CO, ne dépassant guère 0,003 %.

Séparation des gaz contenant l'hydrogène **par le procédé de condensation fractionnée** avec application du refroidissement poussé. Le gaz de cokerie est un mélange complexe de divers gaz. Dans le tableau ci-dessous nous indiquons la composition approximative d'un gaz de cokerie et les températures d'ébullition de chacun de ses composants sous la pression de 1 atm.

Composants	H_2	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_2H_4
Quantité, %	54-58	23-28		2-3	
Température d'ébullition, °C	—252,6	—161,4	—88,3	—44,5	—103,8

0 *Suite*

Composants	C_3H_6	CO	CO_2	O_2	N_2
Quantité, %		5-7	1,5-2,5	0,3-0,8	près de 5,0
Température d'ébullition, °C	—47,7	—191,5	—79,9	—183	—195,7

D'après ces données nous voyons que tous les composants du gaz de cokerie ont une température d'ébullition supérieure à —200 °C, par consequent ils pourront être liquéfiés en appliquant le refroidissement poussé à l'exception de l'hydrogène. La condensation fractionnée du gaz de cokerie devait théoriquement permettre de le diviser en un grand nombre de fractions, alors qu'en pratique lorsqu'on veut extraire l'hydrogène on se contente d'obtenir seulement 4 fractions liquides. En séparant le gaz de cokerie on peut obtenir 97 % de H_2.

Etant donné que la synthèse de l'ammoniac nécessite un mélange d'azote et d'hydrogène, il serait tout à fait inutile d'éliminer du gaz de cokerie l'azote qu'il contient. Cependant si, pour obtenir la dernière fraction on appliquait une température supérieure à celle d'ébullition de N_2, soit — 195,7 °C, et inférieure à celle d'ébullition de CO, soit — 191,5 °C, l'hydrogène obtenu contiendrait non seulement de N_2, mais aussi une certaine quantité de CO, dont la présence empoisonnerait le catalyseur. Par conséquent le mélange azote-hydrogène obtenu à partir du gaz de cokerie devra être débarrassé de l'oxyde de carbone par lavage à l'azote liquide ; au cours de ce lavage une partie de l'azote s'évapore et la composition du mélange azote-hydro-

gène se rapproche de la composition désirée, soit $N_2 : H_2 = 1 : 3$; en tout cas, pour porter le mélange exactement à la proportion voulue ($N_2 : H_2 = 1 : 3$) on lui ajoute de l'azote à doser.

Le fractionnement du gaz de cokerie est fait sous la pression de 11-12 atm.

Avant de commencer le fractionnement, le gaz doit être débarrassé de l'hydrogène sulfuré, du gaz carbonique et de l'eau. L'installation de fractionnement comporte une série d'échangeurs de chaleur, tour de lavage, séparateurs, dispositifs d'étranglement mis dans une enceinte commune.

5. Synthèse de l'ammoniac

Les recherches sur la synthèse de l'ammoniac à partir d'azote et d'hydrogène remontent au XIXe siècle, mais c'est seulement en 1904-1908 que Haber et Nernst les premiers donnèrent une explication scientifiquement fondée de la réaction chimique de cette synthèse. C'est à Nernst que revient le mérite d'avoir déterminé l'état d'équilibre de la réaction en le vérifiant expérimentalement. C'est également lui qui établit que pour que la réaction se fasse dans les meilleures conditions il fallait la mener sous une pression élevée et en présence de catalyseur. Haber s'occupa de l'étude des catalyseurs et établit le schéma technologique du processus. Plus tard, Larson et Dodge déterminèrent les valeurs de la constante d'équilibre de la réaction jusqu'à la pression de 1000 atm.

La première usine de synthèse de l'ammoniac fut fondée en Allemagne en 1913. La synthèse de l'ammoniac se fait généralement sans la formation de corps secondaires suivant la réaction :

$$N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3 + Q.$$

Etude théorique de la réaction. La synthèse de l'ammoniac est une réaction réversible qui se déroule de gauche à droite avec diminution de volume et dégagement de chaleur. Par conséquent, en augmentant la pression et en diminuant la température l'équilibre va se déplacer dans le sens de la formation d'ammoniac.

La chaleur de réaction qui dépend de la température et de la pression est donnée par l'expression :

$$Q = 9157{,}1 + \left[0{,}545 + \frac{840{,}6}{T} + \frac{459\,734\,000}{T^3}\right] P + \\ + 5{,}347T + 2{,}525 \cdot 10^{-4} T^2 - 1{,}692 \cdot 10^{-6} T^3 \qquad (99)$$

où T — température absolue ; P — pression en atm.

Les valeurs de Q à la température de 500 °C et sous différentes pressions calculées d'après l'équation (99) sont les suivantes :

Pression en atm . . .	1	100	300	600	1000
kJ/mol NH_3	50,2	52,0	55,8	61,4	68,8

Quant aux valeurs du rendement d'équilibre de l'ammoniac en fonction de la pression et de la température pour un mélange azote-hydrogène stœchiométrique exempt d'impuretés, elles sont données dans le tableau 11.

Tableau 11

Pourcentage d'ammoniac dans un mélange en état d'équilibre

Température, °C	300 atm	1000 atm
200	89,94	98,29
300	70,96	92,55
400	47,00	79,82
500	26,44	57,47
600	13,77	31,43
700	7,28	12,83

D'après ce tableau nous voyons que pour un déplacement d'équilibre dans le sens de la formation de l'ammoniac, il est nécessaire d'avoir une pression élevée et une température basse. Le rendement d'équilibre de l'ammoniac et la vitesse de réaction iront en augmentant avec la pression comme le montrent les courbes de la figure 72. Par contre, une pression trop élevée ne donnera aucun effet positif, puisque les courbes ont un caractère amorti. En effet, si l'on élève la pression depuis 200 jusqu'à 300 atm la quantité de NH_3 dans le mélange gazeux augmentera de plus de 5 %, tandis que si l'on part d'une pression de 700 et que l'on l'élève jusqu'à 800 atm l'accroissement de la quantité de NH_3 ne dépassera pas 2,5 %.

En l'absence de catalyseur la synthèse de l'ammoniac s'effectue très lentement. C'est pourquoi dans l'industrie, afin que la synthèse ait lieu dans des délais satisfaisants, la réaction est menée à une température non inférieure à 400-500 °C et en présence d'un catalyseur solide. En vue de rechercher des catalyseurs pour la dite réaction un grand nombre d'éléments chimiques et leurs diverses combinaisons ont été mis à l'étude.

Pour la réaction de synthèse de l'ammoniac les corps suivants peuvent être utilisés comme catalyseur: fer, platine, osmium, manganèse, tungstène, uranium, rhodium et autres métaux dont la deuxième couche électronique de l'extérieur manquerait quelques électrons. Parmi ces divers éléments l'osmium et l'uranium apparaissent être les plus actifs. Cependant, du point de vue économique c'est plutôt le fer qui, dans la synthèse de l'ammoniac, est utilisé comme catalyseur.

En U.R.S.S., l'industrie employa tout d'abord comme catalyseur le fer en présence de 2 activeurs: Al_2O_3 et K_2O. Aujourd'hui, on l'emploie accompagné de 4 activeurs: Al_2O_3, K_2O, CaO et SiO_2 de sorte

que son activité et sa résistance vis-à-vis des surchauffés et des impuretés nocives contenues dans le mélange azote-hydrogène sont beaucoup plus grandes.

Remarquons que l'empoisonnement d'un catalyseur de fer par l'hydrogène sulfuré et les autres composés sulfureux est irréversible; tandis que l'oxygène et les composés oxygénés, en particulier le CO, l'empoisonnent très fortement mais d'une façon réversible.

La synthèse de l'ammoniac est une réaction hétérogène-catalytique s'effectuant apparemment en plusieurs phases suivantes:

1) L'azote et l'hydrogène diffusent du mélange gazeux vers la surface et l'intérieur des pores des grains du catalyseur.

2) Adsorption chimique des gaz par le catalyseur.

3) Réaction entre l'azote et l'hydrogène à la surface du catalyseur, au cours de laquelle, d'après la théorie électronique, l'azote s'empare des électrons du catalyseur et acquiert par celà même une activité accrue, tandis que l'hydrogène cède des électrons au catalyseur, compensant ainsi les pertes en électrons de ce dernier. Il se forme ainsi à la surface du catalyseur successivement: imide — NH, amide — NH_2 et ammoniac — NH_3.

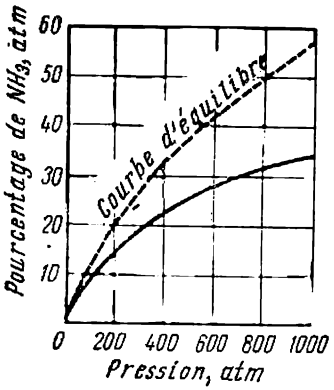


Fig. 72. Rendement de l'ammoniac en fonction de la pression pour une vitesse volumétrique de 30 000 à la température de 500 °C sur catalyseur de fer (le mélange azote-hydrogène est pur en proportion stœchiométrique)

4) Désorption de l'ammoniac et sa diffusion dans la phase gazeuse.

La phase essentielle de la réaction c'est l'adsorption de l'azote. La vitesse de réaction dépend également des concentrations d'hydrogène et d'azote.

Le rendement en ammoniac est fonction d'un certain nombre de paramètres technologiques: température, pression, durée de contact du gaz avec la catalyseur (ou sa valeur inverse appelée vitesse du gaz), composition du mélange gazeux, activité du catalyseur, type de l'appareil.

Si l'état du système n'est pas très éloigné de l'équilibre la vitesse de réaction peut être déterminée approximativement par l'équation de M. I. Temkine:

$$u = -\frac{dp_{NH_3}}{d\tau} = \left[k_1 p_{N_2} \cdot \frac{p_{H_2}^{1,5}}{p_{NH_3}} - k_2 \frac{p_{NH_3}}{p_{H_2}^{1,5}}\right] \cdot \beta \qquad (100)$$

ou k_1 — constante de vitesse de synthèse de l'ammoniac, k_2 — constante de vitesse de décomposition de l'ammoniac, p — pression partielle, β — coefficient de correction dépendant de la pression.

Les constantes k_1 et k_2 dépendent d'un certain nombre de facteurs. C'est ainsi que k_1 augmente avec la température, la pression, l'activité du catalyseur et avec la diminution de la quantité d'impuretés inertes du mélange gazeux. La valeur de k_1 peut encore être sensiblement augmentée en utilisant des appareils à couche fluidisée du catalyseur à l'état de grains fins.

La constante de vitesse de synthèse de l'ammoniac en fonction de la température est régie par l'équation d'Arrhénius (voir chapitre IV). Pour une réaction directe en présence d'un catalyseur de fer à deux activeurs l'énergie apparente d'activation sera égale à 176 kJ/g·mol.

Dans les conditions industrielles la quantité d'ammoniac se trouvant dans le mélange gazeux sortant d'un appareil de contact peut être évaluée à l'aide de la formule suivante:

$$\frac{k}{vP^{0,5}} = -0,5\,(1+x)\,(1-x)^4 \ln\left[1 - \frac{x^2\,(1-x_{éq.})^4}{x_{éq.}^2\,(1-x)^4}\right] \qquad (101)$$

où $k = \sqrt[5]{2k_1\,\overline{p_{N_2}\,p_{H_2}^3}}$ représente la constante de vitesse de réaction; P — pression en atm; v — vitesse volumétrique des gaz à leur sortie de la couche du catalyseur; x — fraction molaire de l'ammoniac dans le mélange gazeux sortant de la couche du catalyseur; $x_{éq.}$ — fraction molaire de l'ammoniac dans le mélange gazeux en équilibre.

La figure 73 représente la variation du pourcentage d'ammoniac formé, à diverses vitesses volumétriques des gaz, en fonction de la température sous la pression de 300 atm pour un mélange stœchiométrique azote-hydrogène. D'après les courbes de la figure 73 obtenues sur un catalyseur de fer avec 2 activeurs Al_2O_3 et K_2O, nous voyons qu'avec un accroissement de la vitesse volumétrique (dans les conditions normales) depuis 15 000 jusqu'à 90 000 $m^3/m^3 \cdot h$, autrement dit, avec réduction de la durée de contact des gaz avec le catalyseur, la quantité d'ammoniac dans le mélange gazeux diminue, et que, pour chacune des vitesses volumétriques données il existera une température bien déterminée, pour laquelle le pourcentage d'ammoniac formé sera optimum.

D'autre part, le rendement du catalyseur, c'est-à-dire la quantité d'ammoniac formé G en kg pendant une durée de contact de 1 h dans 1 m^3 de catalyseur pour une pression et une composition du mélange azote-hydrogène données est exprimé par la formule:

$$G = 0,7708xV \qquad (102)$$

où 0,7708 poids en kg de 1 m^3 d'ammoniac à température et à pression normales; x — fraction molaire de l'ammoniac formé dans la couche du catalyseur.

D'après la figure 73 nous voyons que pour $t = 500$ °C, $p = 300$ atm et $k = 1000$, un accroissement de la vitesse volumétrique V de 6 fois (depuis 15 000 jusqu'à 90 000) entraînera une diminution de x de 3 fois seulement. Ainsi dans la formule précédente le produit xV

ira en augmentant la vitesse volumétrique du gaz. Par conséquent pour augmenter le rendement du catalyseur faudra-t-il augmenter la vitesse volumétrique des gaz.

Dans la synthèse de l'ammoniac, ainsi que dans d'autres processus cycliques, la vitesse volumétrique pourra être augmentée dans de fortes proportions, alors que ce ne sera guère possible dans le cas de processus à chaîne ouverte (chapitre IV).

Autrefois, les installations pour la synthèse de l'ammoniac fonctionnaient avec des vitesses volumétriques V de l'ordre de 5000-10 000, tandis qu'actuellement on utilise des vitesses volumétriques V de 50 000 et au-delà. Le choix de la grandeur de la vitesse volumétrique dépend des considérations économiques. Pour augmenter le rendement d'un catalyseur il faudrait augmenter la vitesse volumétrique, mais cet accroissement entraînerait un volume plus important de gaz non transformé qu'il faudrait faire repasser dans le circuit. Or, cela à son tour, entraînerait une dépense supplémentaire d'énergie nécessaire pour transporter, réchauffer et refroidir le gaz, un accroissement du diamètre des tuyauteries, des réfrigérants et d'autres appareils de l'installation. Cependant la principale cause qui empêche l'augmentation de V c'est le fait qu'en augmentant cette vitesse la réaction de synthèse ne pourrait plus s'entretenir d'elle-même. En effet, pour des grandes vitesses volumétriques des gaz, la chaleur dégagée au cours de la réaction pourrait n'être plus suffisante pour maintenir dans la colonne de synthèse la température requise.

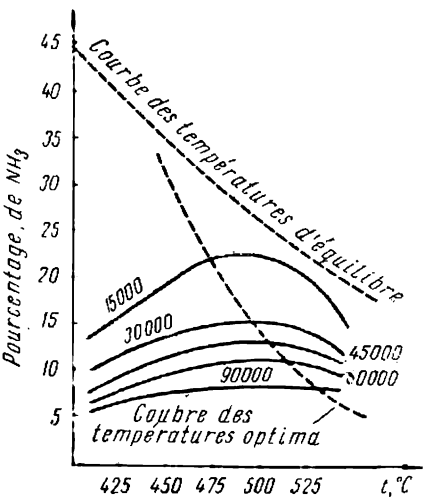


Fig. 73. La variation du pourcentage de l'ammoniac formé à diverses vitesses volumétriques du gaz en fonction de la température

En conséquence, pour qu'une installation de synthèse de l'ammoniac fonctionne avec un rendement maximum, il faut qu'elle satisfasse aux conditions suivantes: 1) le mélange azote-hydrogène doit posséder un taux de pureté élevé et la proportion entre N_2 et H_2 exactement égale à 1 : 3; 2) le catalyseur doit être très actif; 3) la température de la réaction doit être optima et la réaction se faire à haute pression; 4) la vitesse volumétrique des gaz doit être la plus grande possible (cette vitesse est toutefois limitée par la condition que la réaction s'entretienne d'elle-même); 5) la construction de l'appareil de contact doit être la plus parfaite possible (colonne de synthèse).

Méthodes industrielles de synthèse de l'ammoniac. Dans l'industrie la synthèse de l'ammoniac est réalisée sous des pressions variant entre 100 et 1000 atm, et selon la pression utilisée, on distinguera les procédés de basse pression (100 atm), de pression moyenne (200-350 atm) et de haute pression (750-1000 atm).

Le mélange gazeux azote-hydrogène en traversant la couche du catalyseur n'est pas transformé en ammoniac en totalité. En pratique, le gaz sortant des appareils de catalyse contient 16 à 20 % d'ammoniac. Tout au début du développement de l'industrie de l'ammoniac synthétique, afin d'utiliser tout le mélange azote-hydrogène, on travaillait avec le procédé dit « à chaîne ouverte », où le mélange gazeux traversait successivement une série d'appareils de contact (chapitre IV, fig. 23) avec condenseurs intermédiaires de l'ammoniac formé. Cependant ces installations très volumineuses et encombrantes, à réglage difficile cédèrent vite la place aux procédés cycliques (chapitre IV, fig. 24). Dans ces procédés le mélange gazeux sortant de l'appareil de contact est refroidi, l'ammoniac condensé et séparé du gaz, tandis que le mélange azote-hydrogène non réagi est renvoyé à l'aide d'un compresseur de circulation dans l'appareil de contact. Le mélange azote-hydrogène frais est ajouté au mélange de restitution dans une quantité correspondant à celle d'ammoniac formé.

Le procédé cyclique ne peut avoir lieu qu'avec un mélange azote-hydrogène rigoureusement purifié. Or, dans la pratique il est généralement très difficile d'obtenir un tel mélange, d'autant plus qu'au cours de la circulation du mélange gazeux à travers l'installation il s'enrichit de plus en plus en impuretés (CH_4, Ar), de sorte qu'à la longue le rendement de la colonne de catalyse diminuera.

Une partie d'impuretés se dissout dans l'ammoniac condensé liquide et est ainsi évacuée du circuit. Toutefois, la sortie d'impuretés avec l'ammoniac produit ne compense pas leur apport avec le mélange azote-hydrogène frais, de sorte qu'en pratique industrielle l'on est obligé, de temps à autre, d'évacuer une certaine quantité du mélange gazeux circulant à travers l'installation (gaz soufflés), pour maintenir le taux d'impuretés à un niveau donné.

Dans les toutes premières installations de synthèse de l'ammoniac la pression appliquée était de 200-225 atm. A la sortie de l'appareil de contact l'ammoniac était extrait du mélange gazeux par dissolution dans l'eau.

En U.R.S.S., le procédé le plus répandu de synthèse d'ammoniac est le procédé à pression moyenne (300 atm). Le schéma d'un tel procédé est représenté sur la figure 74.

Le mélange azote-hydrogène préparé pour la synthèse est introduit dans la colonne *1*, où se produit la synthèse de l'ammoniac en sort à 500 °C et passe dans le réfrigérant à eau *2*, et dans le séparateur *3* qui retient l'ammoniac condensé. Pendant son passage dans le réfrigérant à eau l'ammoniac formé dans la colonne de synthèse ne se condense pas en totalité sous la pression de 300 atm.

La température de refroidissement du mélange gazeux en vue d'en condenser l'ammoniac dépendra de la pression à laquelle se trouve ce mélange. A une température donnée, la quantité d'ammoniac qui reste dans le mélange gazeux est inversement proportionnelle à la pression totale.

Dans les installations de synthèse de moyenne pression, afin d'extraire du mélange gazeux le maximum d'ammoniac qui s'y trouve,

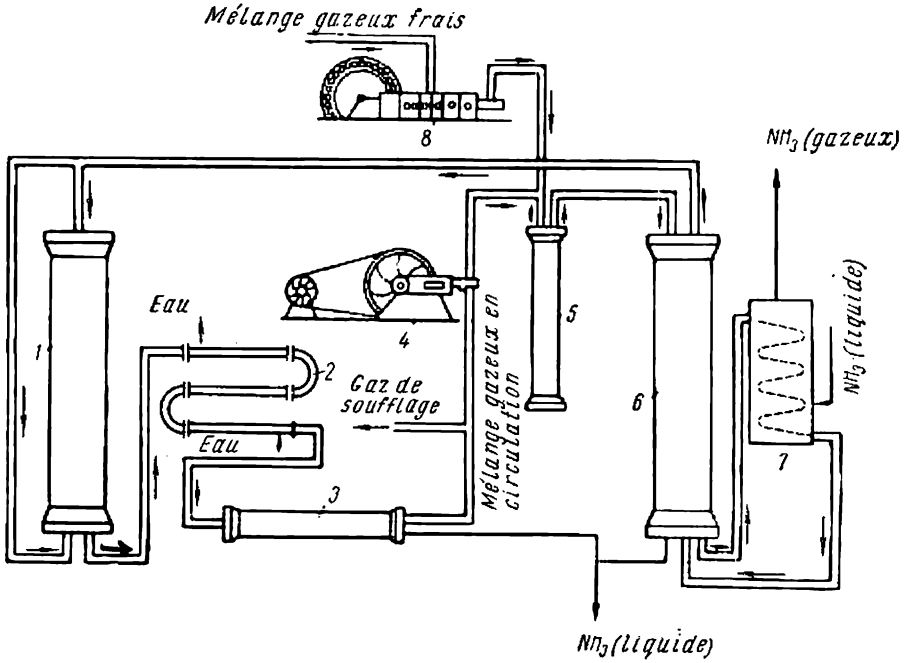


Fig. 74. Schéma d'une installation de synthèse de l'ammoniac sous pression moyenne: *1* — colonne de synthèse; *2* — réfrigérant à eau; *3* — séparateur; *4* — compresseur de circulation; *5* — filtre; *6* — colonne de condensation; *7* — évaporateur; *8* — compresseur

on utilise en plus du réfrigérant à eau, un réfrigérant supplémentaire dans lequel le refroidissement des gaz est obtenu par l'évaporation de l'ammoniac liquide.

De séparateur le mélange gazeux passe d'abord dans le compresseur de circulation *4*, puis à travers le filtre *5* pour retenir l'huile qui a pu passer du compresseur dans le mélange gazeux. Avant de passer par le filtre, les gaz de restitution sont additionnés de mélange azote-hydrogène frais comprimé à 300 atm, à l'aide du compresseur à étage multiples *8*. Après le filtre viennent la colonne de condensation *6* et l'évaporateur *7*; dans ce dernier, aux dépens de l'évaporation de l'ammo-

niac liquide on obtient une source de froid nécessaire pour une meilleure extraction d'ammoniac du mélange gazeux dans la colonne de condensation *6*.

Le pourcentage d'ammoniac se trouvant dans le mélange azote-hydrogène de restitution au-dessus de l'ammoniac liquide en fonction de la température et de la pression est donné par les courbes de la figure 75.

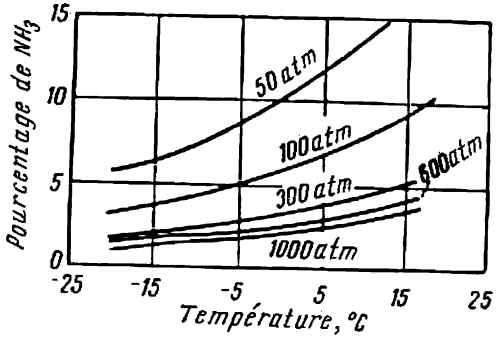


Fig. 75. Variation du pourcentage d'ammoniac se trouvant dans le mélange gazeux azote-hydrogène au-dessus de l'ammoniac liquide à diverses pressions en fonction de la température

Ce pourcentage peut également être déterminé à l'aide de la formule empirique suivante:

$$\log x = 4,1856 + \frac{5,9879}{\sqrt{P}} - \frac{1099,5}{T}. \quad (193)$$

La colonne de synthèse est l'élément essentiel d'une installation de synthèse de l'ammoniac, elle devra donc être de construction suffisamment sûre et solide afin de prevenir tout danger pouvant survenir pendant son fonctionnement. L'acier qui sert à sa construction devra posséder des qualités spéciales.

En effet, l'hydrogène et l'ammoniac se trouvant dans le mélange gazeux à température élevée agissent sur l'acier en réduisant sa résistance mécanique. Une décarbonisation de l'acier est surtout à craindre sous l'effet de l'hydrogène qui tend à filtrer dans l'acier. Pour abaisser la température des parois de la colonne le mélange gazeux azote-hydrogène qui y entre monte le long des parois internes du cylindre de la colonne. Le corps de la colonne de synthèse est obtenu à partir d'une barre d'acier au chromo-vanadium par la méthode de perçage axial. Ensuite, l'acier est forgé et soumis à un traitement thermique et mécanique complexe. L'aménagement intérieur (garnissage) des colonnes est réalisé généralement sous forme d'une caisse de catalyse tubulaire à doubles tubes échangeurs de chaleur. Dernièrement on a commencé à utiliser des appareils à plateaux dont le principe de fonctionnement a été examiné au chapitre VIII (fig. 52 et 53). Une colonne tubulaire de synthèse de l'ammoniac sous pression moyenne (fig. 76) est un cylindre d'acier *1* de 13 m de hauteur et d'une épaisseur des parois de 175 mm. Dans les tubes modernes le diamètre intérieur est de 1,0-1,4 m. Le tube est placé verticalement et ses deux extrémités sont fermées par les couvercles en acier *2* fixés à l'aide de brides.

Les divers types de tubes de synthèse diffèrent les uns des autres par la dimension de leurs corps et la disposition du garnissage inté-

rieur. Dans le tube de catalyse en question travaillant à moyenne pression, la caisse de catalyse *3* est située dans la partie supérieure du tube, tandis que dans sa partie inférieure est monté l'échangeur *4* qui permet à la réaction de s'entretenir d'elle-même. L'extérieur du tube est calorifugé *5* ce qui évite l'apparition dans les parois d'efforts thermiques résultant de la différence de températures entre les surfaces intérieure et extérieure de la colonne.

Le catalyseur est logé sur la grille à barreaux *6*. Afin d'assurer la repartition uniforme de chaleur à travers toute la masse du catalyseur, on y installe verticalement des tubes à double paroi faisant office d'échangeur; leur construction et fonctionnement ont été examinés au chapitre VIII (fig. 57).

Le mélange azote-hydrogène arrive dans le tube de synthèse par le haut, y descend dans l'espace annulaire situé entre les parois du tube et la caisse de catalyse, et remonte de bas en haut dans l'espace intertubulaire de l'échangeur *4*. Ensuite, le mélange gazeux remonte par le tube central *8* vers la partie supérieure de la caisse de catalyse *3* et passe dans les tubes à double paroi noyés dans la couche catalytique, tout d'abord de haut en bas par le tube intérieur de petit diamètre et remonte ensuite dans l'espace annulaire des deux tubes, ensuite, le mélange gazeux traverse, de haut en bas, la masse catalytique, pénètre dans l'échangeur *4* et sort finalement au bas du tube. Pour maintenir à l'intérieur du tube la température réquise, on prévoit l'amenée par le tube central, de bas en haut, vers la caisse de catalyse du mélange azote-hydrogène frais en évitant de passer par l'échangeur.

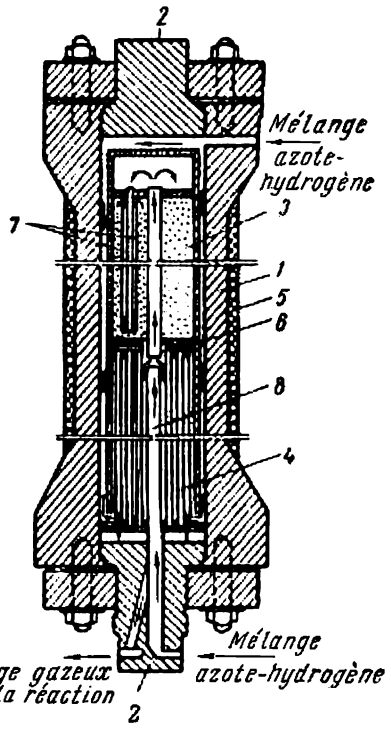


Fig. 76. Colonne de synthèse de l'ammoniac sous pression moyenne: *1* — corps; *2* — couvercles; *3* — caisse de catalyse; *4* — échangeur de chaleur; *5* — calorifugeage; *6* — grille à barreaux; *7* — tubes échangeurs de chaleur; *8* — tube central

Actuellement l'industrie utilise des tubes de synthèse permettant une production de 150 t d'ammoniac par 24 h. La durée de service

d'un catalyseur dépend du taux d'épuration des gaz utilisés et constitue dans les usines d'U.R.S.S. environ 2 ans.

Dans l'industrie de la synthèse de l'ammoniac la durée de vie d'un catalyseur peut être prolongée en utilisant une précatalyse-épuration supplémentaire du mélange azote-hydrogène des poisons CO, O_2, H_2O

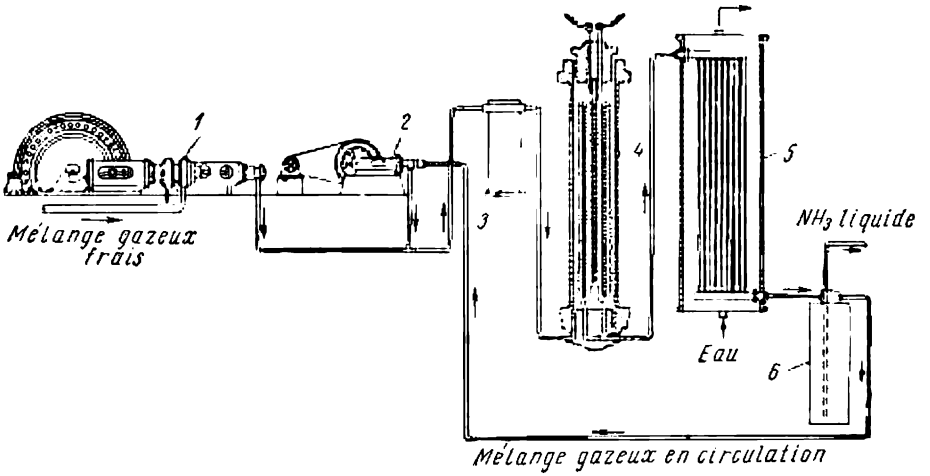


Fig. 77. Schéma d'une installation de synthèse de l'ammoniac à haute pression; *1* — compresseur; *2* — pompe de circulation; *3* — filtre; *4* — tube de synthèse; *5* — réfrigérant à eau; *6* — séparateur de gaz

qu'il peut encore contenir. Pour celà on utilisera une colonne de précatalyse remplie de catalyseur vieilli. La colonne sera alors le siège, à une température de 300 à 500 °C, de l'hydrogénation de CO et O_2 suivant les réactions:

$$CO + 3H_2 \rightleftarrows CH_4 + H_2O$$

$$O_2 + 2H_2 \rightleftarrows 2H_2O.$$

Dans une colonne de précatalyse on peut encore réaliser la synthèse de l'ammoniac, mais le rendement sera beaucoup plus faible que dans les tubes de synthèse classiques.

La plus grande partie de la vapeur d'eau formée est évacuée du mélange azote-hydrogène par son refroidissement ultérieur. Le méthane est éliminé par soufflage. La méthode d'épuration catalytique n'est généralement employée que pour enlever les faibles traces de CO et O_2.

La figure 77 montre le schéma d'une installation de synthèse de l'ammoniac à haute pression: 750-800 atm. Le mélange azote-hydrogène frais à l'aide du compresseur *1*, d'une part, et le mélange de restitution à l'aide du compresseur de circulation *2*, d'autre part, sont envoyés à travers le filtre-séparateur d'huile *3* dans le tube de synthèse *4*.

Sortant du tube à 500-550 °C le mélange gazeux est refroidi dans le réfrigérant à eau *5*, ensuite passe dans le séparateur de gaz *6* qui retient l'ammoniac liquide. La partie du mélange gazeux qui a échappé à la réaction est renvoyée dans le circuit à l'aide du compresseur *2*.

La figure 78 représente une colonne de synthèse de l'ammoniac à haute pression. Le tube est constitué par cylindre *1* à parois épaisses en acier spécial. A l'intérieur du tube sont disposés concentriquement : le tube de calorifugeage *2*, le tube échangeur à paroi gaufrée *3*, le tube *4* formant caisse pour le catalyseur et le tube central *5*.

Le mélange gazeux arrive par le bas du tube et passe à travers l'espace annulaire formé par le tube de calorifugeage *2* et le tube à paroi gaufrée *3*, passe ensuite par les canaux en haut du tube dans le tube central *5*, et par un orifice situé dans le bas, entre dans la couche du catalyseur logé dans le tube *4*. Après avoir traversé la masse catalytique le mélange gazeux descend dans l'espace annulaire formé par le tube à paroi gaufrée *3* et le tube pour le catalyseur *4*, et cède une partie de sa chaleur aux gaz entrant dans l'appareil. La paroi du tube *3* est gaufrée pour augmenter la surface d'échange de chaleur. Le mélange gazeux après la réaction sort par le bas du tube. Lors de la mise en marche de l'installation, afin d'avoir une température suffisante pour amorcer la réaction, le mé-

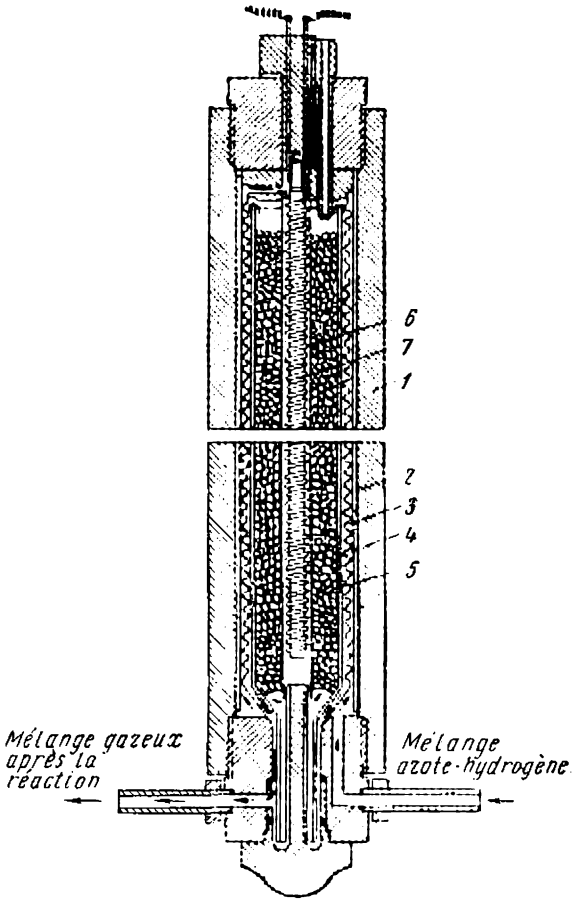


Fig. 78. Colonne de synthèse de l'ammoniac à haute pression : *1* — corps ; *2* — tube de calorifugeage ; *3* — tube à paroi gaufrée ; *4* — tube pour le catalyseur ; *5* — tube central ; *6* — bobinage du réchauffeur ; *7* — noyau du réchauffeur

lange gazeux est réchauffé à l'aide d'un réchauffeur électrique *7* à bobinage *6* introduit dans le tube central *5*. Au cours du fonctionnement normal du tube le réchauffeur électrique est débranché.

Avenir de la synthèse de l'ammoniac. Les deux problèmes essentiels de l'industrie azotique consistent à : 1) augmenter la production de l'ammoniac et 2) diminuer son prix de revient tout en réduisant les investissements dans la construction de nouvelles usines. Les principaux éléments entrant dans le calcul du prix de revient de l'ammoniac sont : matière première, énergie, divers amortissements.

L'utilisation du gaz naturel au lieu de l'azote combiné diminuera très sensiblement le coût de la matière première. En outre, cela améliorera les conditions de travail dans les usines de synthèse d'ammoniac et permettra d'assurer l'automation totale et la stabilité du processus technologique. Cela simplifiera le schéma technologique du processus. Pour cela il sera indispensable d'améliorer les procédés d'épuration des gaz d'impuretés inutiles et nocives en utilisant des procédés d'épuration fine (précatalyse, adsorption et autres).

La réalisation de nouveaux types d'appareils agrandis à rendement élevé est un des problèmes de base de l'industrie moderne. Le problème des catalyseurs est également important en ce sens qu'il pose la nécessité de trouver des catalyseurs (pour la conversion du CO, CH_4 et la synthèse de l'ammoniac) ayant une grande activité chimique, et résistant à l'empoisonnement et à l'effet de surchauffe. De ce point de vue l'application de la couche fluidisée du catalyseur est fort intéressante. En effet, dans ce cas le catalyseur étant sous forme de fines poussières, la surface de contact entre le gaz et le catalyseur est très fortement augmentée ; en outre, le régime thermique de la marche du processus étant plus régulier, le rendement de l'installation est également accru.

Dès que la synthèse de l'ammoniac sera totalement automatisée le processus pourra être mené dans les meilleures conditions et rendu stable. On assistera à une augmentation du rendement des appareils, et de la main-d'œuvre, ainsi qu'à une amélioration très nette des conditions de travail.

CHAPITRE XI

FABRICATION DE L'ACIDE NITRIQUE

1. Généralités

L'acide nitrique (HNO_3 de poids moléculaire 63,0) est un des acides minéraux les plus importants. L'acide nitrique anhydre est un liquide lourd, incolore, de densité 1,52 (à 15 °C), fumant à l'air. Il gèle à — 47 ° et bout à 86 °C. L'ébullition amène sa dissociation partielle :

$$4HNO_3 \rightarrow 2H_2O + 4NO_2 + O_2 - 259{,}7 \text{ kJ}.$$

Le peroxyde d'azote en dégagement se dissout dans l'acide et le colore en jaune ou en rouge suivant la quantité dissoute.

L'acide nitrique se dissout dans l'eau en toutes proportions, avec dégagement de chaleur ce qui dénote la formation d'hydrates ($HNO_3 \cdot H_2O$, $HNO_3 \cdot 2\,H_2O$, etc.). En vaporisant un acide dilué on peut augmenter sa concentration jusqu'à 68, 4 % de HNO_3 ce qui correspond au point azéotropique avec température d'ébullition de 121,9 °C (fig. 85).

L'acide nitrique est un fort oxydant. L'action oxydante de l'acide incolore fumant est plus faible que celle de l'acide contenant du NO_2 en dissolution. Tous les métaux, à l'exception du Pt, Rh, Ir, Au sont oxydés avec formation d'oxydes correspondants. Dans le cas où ces derniers sont solubles dans l'acide nitrique il y a formation de nitrates. Le fer se dissout facilement dans l'acide nitrique dilué. Par contre sous l'action de l'acide fort fumant il se forme à la surface du fer une mince mais très résistante couche d'oxyde insoluble dans l'acide concentré préservant le métal contre la corrosion ultérieure par l'acide. Cette particularité du fer est utilisée pour le protéger contre la corrosion. Le transport de l'acide nitrique concentré (surtout lorsqu'il est additionné de 10 % de H_2SO_4) se fait dans des citernes en acier.

L'acide nitrique est capable de déplacer certains acides de leurs sels et d'agir sur certains métalloïdes et leurs dérivés aussi énergiquement que sur les métaux.

La plupart des matières organiques (en particulier les tissus animaux et végétaux) sont détruites par l'acide nitrique et certaines d'entre elles s'enflamment par simple contact avec l'acide fort. En conséquence, les personnes manipulant l'acide nitrique doivent prendre toutes les mesures de précaution nécessaires.

L'acide nitrique anhydre ou mélangé à l'acide sulfurique donne avec les corps organiques cycliques (benzène, naphtaline), des composés nitrés. La nitration des paraffines est lente. Avec les corps organiques ayant un groupement hydroxyl (glycérine, cellulose) il se forme des esters nitriques.

L'acide nitrique que l'on emploie dans les laboratoires est généralement un acide dilué à 65 % HNO_3 (d = 1,40); tandis que pour les usages industriels on utilise 2 qualités d'acide: l'acide dilué à 50-60 % de HNO_3 et l'acide concentré à 96-98 % de HNO_3.

Avant la première guerre mondiale l'industrie préparait l'acide nitrique à partir du salpêtre ($NaNO_3$), dont de riches gisements étaient découverts au Chili au début du XIXe siècle. Pendant longtemps ce pays constitua l'unique source mondiale de cette matière première pour la fabrication de l'acide nitrique suivant la réaction:

$$NaNO_3 + H_2SO_4 = HNO_3 + NaHSO_4.$$

Etant donné que l'acide nitrique est une matière d'intérêt stratégique, beaucoup de pays entreprirent des recherches en vue de l'obtenir sur leur propre territoire de façon à ne plus être tributaire des importations du Chili.

Dès le début du XXe siècle, on réalisa la synthèse de l'acide nitrique par le procédé à l'arc. Toutefois, ce procédé ne se répandit pas du fait qu'il nécessitait une grande dépense d'énergie électrique.

Les demandes d'acide nitrique s'accrurent surtout pendant la première guerre mondiale. Avec l'extension de l'industrie de l'ammoniac synthétique, la préparation de l'acide nitrique à partir de ce dernier trouva une large application dans tous les pays du monde.

2. Principes physico-chimiques de préparation de l'acide nitrique

La préparation de l'acide nitrique dilué à partir de l'ammoniac est basée sur les réactions suivantes:

1) Oxydation de contact de l'ammoniac avec formation d'oxyde nitrique:

$$4NH_3 + 5O_2 = 4NO + 6H_2O.$$

2) Oxydation de l'oxyde formé jusqu'au stade du peroxyde d'azote:

$$2NO + O_2 \rightleftarrows 2NO_2.$$

3) Absorption du peroxyde d'azote par l'eau:

$$3NO_2 + H_2O = 2HNO_3 + NO.$$

L'oxyde nitrique formé au cours de cette réaction est de nouveau oxydé.

Oxydation catalytique de l'ammoniac. C'est une réaction exothermique et, selon les conditions du milieu, entre l'ammoniac et l'oxygène se déroulent les réactions suivantes:

$$1)\ 4NH_3 + 5O_2 = 4NO + 6H_2O + 907{,}3\ kJ$$

$$2)\ 4NH_3 + 4O_2 = 2N_2O + 6H_2O + 1104{,}9\ kJ$$

$$3)\ 4NH_3 + 3O_2 = 2N_2 + 6H_2O + 1269{,}1\ kJ.$$

L'équilibre de ces réactions est déplacé vers la droite, et la marche du processus est déterminée par le rapport des vitesses des réactions.

L'oxydation de l'ammoniac en l'absence de catalyseur s'effectue suivant la réaction (3) avec formation d'azote. Si l'on veut obtenir de l'acide nitrique il faut que l'oxydation de l'ammoniac soit la plus complète possible suivant la réaction (1) en présence d'un catalyseur activant sélectivement cette réaction. L'oxydation de l'ammoniac par l'oxygène de l'air jusqu'au stade d'oxyde nitrique peut atteindre un taux de 98 %.

La réaction d'oxydation ne peut avoir lieu qu'à haute température, toutefois si celle-ci dépasse 900 °C l'ammoniac et l'oxyde nitrique formés au cours de cette réaction se décomposent partiellement suivant les réactions:

$$2NH_3 \rightleftarrows N_2 + 3H_2$$

$$2NO \rightleftarrows N_2 + O_2.$$

Comme catalyseur activant d'une façon sélective la réaction d'oxydation de l'ammoniac jusqu'au stade d'oxyde nitrique on utilise le platine et ses alliages avec les métaux du même groupe que lui, les oxydes de fer de manganèse et de cobalt. Cependant le platine et ses alliages constituent pour cette réaction les meilleurs catalyseurs connus, de sorte que la plupart des usines préparant l'acide nitrique à partir de l'ammoniac travaillent avec catalyseurs au platine. Néanmoins, les catalyseurs à base de métaux autres que le platine à pouvoir catalytique plus faible sont encore utilisés pour oxyder l'ammoniac jusqu'au stade d'oxyde nitrique, mais leur action est moins régulière et ils perdent leur activité plus rapidement.

Les catalyseurs au platine sont employés sous forme de toile à fil très fin de 0,06-0,09 mm ayant 1024 mailles au cm^2. Le plus souvent on emploie des toiles en alliage platine-rhodium (5-10% de Rh) qui sont moins sujettes à la destruction au cours de leur exploitation et possèdent une durée de service plus longue que les toiles en platine pur. En présence d'un catalyseur de platine la réaction d'oxydation de l'ammoniac jusqu'au stade d'oxyde nitrique s'effectue avec une grande vitesse, environ 100 fois plus rapidement qu'avec un catalyseur non platinifère.

Le rendement en oxyde nitrique en fonction de la durée de contact sous la pression atmosphérique avec catalyseur à base de platine, à température, pression et composition du mélange gazeux constantes est représenté par la courbe de la figure 79.

Contrairement aux réactions catalytiques ordinaires, plus lentes, examinées au chapitre VIII dans le cas présent, un accroissement de la durée de contact avec le catalyseur déterminera une baisse rapide du rendement de NO aux dépens de réactions secondaires nuisibles.

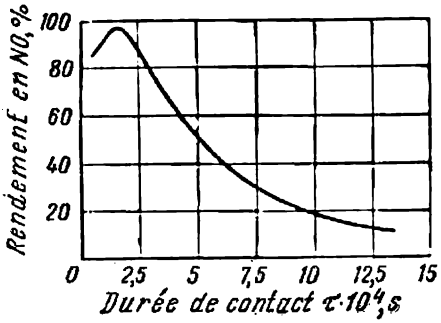


Fig. 79. Rendement d'oxyde nitrique en fonction de la durée de contact du mélange gazeux $NH_3 - O_2$ avec le catalyseur

La durée de contact optima est de l'ordre de 1 à 2 dix-millièmes de seconde.

Pour que la durée de contact du mélange air-ammoniac ait lieu dans les limites imposées, les toiles catalytiques sont disposées dans l'appareil de contact les unes sur les autres formant un paquet à travers lequel passe successivement le mélange gazeux. Pour les installations travaillant sous la pression atmosphérique le paquet est formé de 3-4 toiles superposées, pour celles travaillant sous pression élevée, de 15-20 toiles.

La quantité d'ammoniac oxydé par m² de surface catalytique d'une toile par 24 h est la suivante: pour les installations travaillant sous la pression atmosphérique—600 kg, pour celles travaillant sous pression de 8 atm—jusqu'à 3000 kg.

La vitesse globale de réaction d'oxydation est déterminée par le type de l'appareil et les conditions du régime technologique, et varie en fonction de la vitesse de diffusion de l'ammoniac du mélange gazeux vers la surface du catalyseur ou de l'action entre l'ammoniac et l'oxygène adsorbé par le platine.

En partant de la diffusion de l'ammoniac dans l'air on peut déterminer l'intensité du catalyseur:

$$G = \frac{D}{RTL} \text{ kg·mol/m}^2\text{·s·atm} \qquad (104)$$

où D — coefficient de diffusion de l'ammoniac dans l'air en m²/s; R — constante des gaz en m³·atm/kg·mol·degré; T — température à la surface du catalyseur en °K; L — longueur moyenne de diffusion parcourue par une molécule en m.

Les catalyseurs au platine sont très sensibles aux impuretés pouvant être apportées dans l'appareil de contact par le mélange air-ammoniac. Parmi celles-ci la plus dangereuse est la phosphure d'hydrogène

pouvant causer l'empoisonnement du platine d'une façon irréversible déjà à la dose de 0,00001 % dans le mélange gazeux.

Les composés sulfureux détruisent le catalyseur d'une façon réversible. Il est inadmissible que le catalyseur soit souillé de poussières, de rouille et de l'huile de graissage provenant d'un compresseur. Le mélange air-ammoniac est obtenu uniquement à partir de l'ammoniac synthétique qui est toujours plus pur que l'ammoniac de cokerie. Quant à l'air il n'est jamais pris directement sur le territoire de l'usine, où il pourrait contenir des corps gazeux dangereux pour la réaction ainsi que des substances étrangères solides en suspension. L'air sera donc amené vers les installations de synthèse par une tuyauterie spéciale qui le prend à l'extérieur du territoire de l'usine; en outre, avant son entrée dans l'appareil de contact il est très soigneusement épuré. Malgré ces précautions le mélange ammoniacal contient toujours un peu d'impuretés dont l'action sur le catalyseur diminuera à la longue son activité. Pour rétablir l'activité du catalyseur celui-ci est lavé avec des faibles solutions des acides chlorhydrique et nitrique.

Au fur et à mesure que la réaction d'oxydation se poursuit, la masse du catalyseur devient spongieuse, fragile, des particules s'en détachent et sont emportées par le courant gazeux. Dans les installations travaillant sous la pression atmosphérique à la température voisine de 800 °C, les pertes du catalyseur en alliage platine-rhodium par tonne de HNO_3 formé varient de 0,04 à 0,06 g. Ces pertes augmentent avec la pression et la température. C'est ainsi, par exemple, que pour les installations travaillant sous une pression de 8 atm et à 900 °C les pertes sont de l'ordre de 0,3-0,4 g par tonne de HNO_3 formé.

Une partie du platine emporté par les gaz nitreux est retenue, mais la plus grande quantité en est définitivement perdue. Dès que les pertes de la toile atteignent 30 % de son poids, elle doit être envoyée à la refonte. Dans les installations travaillant sous la pression atmosphérique la durée des toiles en alliage platine-rhodium est d'environ 1,5 ans.

Vu les pertes très sensibles de platine que l'on observe en utilisant des catalyseurs à base de ce métal, l'industrie a été amenée à rechercher des catalyseurs actifs à base d'autres métaux et à établir de nouveaux schémas technologiques de fabrication utilisant ces catalyseurs.

D'après l'équation stœchiométrique, pour effectuer l'oxydation de l'ammoniac il faut que le mélange gazeux air-ammoniac ait pour chaque mole de HN_3 1,25 mole de O_2. Mais en pratique, en vue d'augmenter le rendement en oxyde nitrique et la vitesse de réaction le mélange est pris dans le rapport $O_2 : NH_3 = 1,7$ à 2,0, ce qui correspond à peu près à une teneur de 10-12 % d'ammoniac dans le mélange. Remarquons que l'oxygène est nécessaire non seulement pour oxyder l'ammoniac, mais également pour transformer l'oxyde nitrique en peroxyde d'azote.

Les variations du rendement de l'oxyde nitrique en fonction du rapport d'oxygène : ammoniac dans le mélange air-ammoniac en présence d'un catalyseur de platine sous la pression atmosphérique sont représentées par la courbe de la figure 80. D'autre part, pour certaines valeurs du rapport

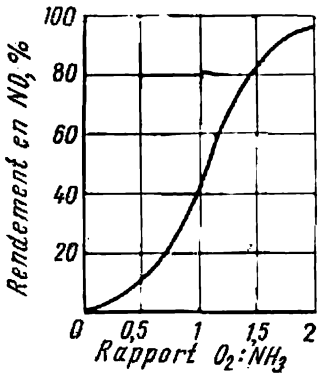


Fig. 80. Rendement de l'oxyde nitrique en fonction du rapport de concentration de l'oxygène et de l'ammoniac

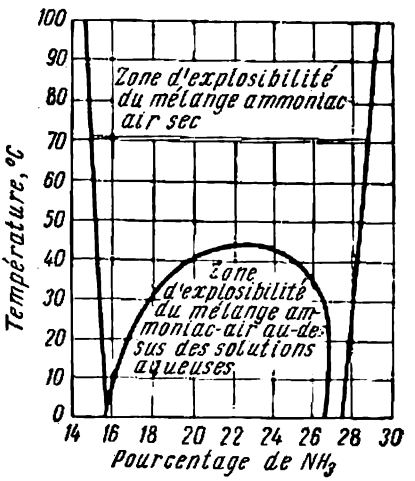


Fig. 81. Courbes délimitant la zone où la teneur en ammoniac dans le mélange air-ammoniac devient explosive

ammoniac : air, le mélange ammoniacal devient explosif. Sur la figure 81 sont reproduites les marges où le mélange ammoniacal devient explosif à la pression atmosphérique. Comme montré sur la figure, ces marges s'élargissent à mesure que la température augmente. La présence dans le mélange gazeux de vapeur d'eau diminue l'étendue de la marge d'explosivité. L'industrie travaille uniquement avec des mélanges dont la valeur du rapport entre les deux gaz se trouve en dehors de la zone dangereuse.

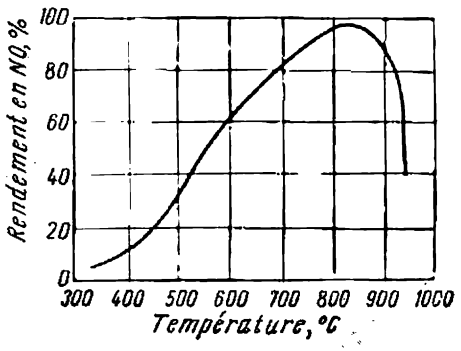


Fig. 82. Rendement d'oxyde nitrique en fonction de la température

L'élévation de la température jusqu'à un certain niveau favorise la réaction.

La courbe de la figure 82 montre le rendement de l'oxyde nitrique en fonction de la température sous la pression atmosphérique en présence d'un catalyseur au platine. Dans les installations tra-

vaillant sous la pression atmosphérique et en présence d'un catalyseur platine-rhodium la température du gaz doit être comprise entre 700 et 800 °C, tandis qu'à haute pression, cette température doit être élevée jusqu'à 800-900 °C, la température du catalyseur sera d'environ 75° supérieure à cette du mélange gazeux. La température d'oxydation de l'ammoniac augmente avec la pression et le mélange gazeux devenant alors plus dense, la durée de son contact avec le catalyseur croît également; cependant, cet accroisement est faible, tandis que le volume des gaz diminue en raison inverse de la pression, par conséquent le rendement du catalyseur augmentera avec la pression. Dans la pratique la pression appliquée ne dépasse pas 10 atm.

L'oxydation de l'oxyde nitrique et l'absorption du peroxyde d'azote formé par l'eau sont réalisées toutes les deux dans le même appareil, mais on a intérêt à les étudier séparément.

La transformation de l'oxyde nitrique en peroxyde d'azote fait partie de la deuxième phase de la préparation de l'acide nitrique.

Les valeurs de la constante d'équilibre $K_{éq.}$ de cette réaction en fonction de la température sont données dans le tableau ci-dessous:

Température °C	20	100	300	500	700	900
$K_{éq}=\frac{P^2_{NO}\cdot P_{O_2}}{P^2_{NO_2}}$	$8.07\cdot10^{-15}$	$5.50\cdot10^{-9}$	$2.22\cdot10^{-3}$	1,18	47,1	662

On voit que jusqu'à 150 °C la réaction se fait presque uniquement dans le sens de la formation du peroxyde d'azote. Tandis qu'à température plus élevée l'équilibre se déplace vers la gauche, et à une température supérieure à 800 °C il n'y a, pratiquement, plus aucune transformation de l'oxyde nitrique en peroxyde d'azote.

La réaction d'oxydation de l'oxyde nitrique en peroxyde d'azote se fait avec diminution de volume et dégagement de chaleur. Par conséquent, si on abaisse la température et augmente la pression, on favorisera le rendement d'équilibre du peroxyde.

On considère que la réaction d'oxydation de NO est une réaction de troisième ordre et sa vitesse est donnée par la formule:

$$\frac{dG_{NO_2}}{d\tau}=k_1P^2_{NO}\cdot P_{O_2}-k_2P^2_{NO_2} \qquad (105)$$

où k_1 et k_2 — constantes de vitesse respectivement de la réaction directe et de la réaction inverse; τ — temps; p — pressions partielles des gaz réagisants.

Jusqu'à 150 °C la transformation de NO en NO_2 est pratiquement irréversible et la vitesse de réaction devient:

$$\frac{dG_{NO_2}}{d\tau} = k_1 P^2_{NO} \cdot P_{O_2}. \qquad (106)$$

En général une élévation de la température augmente la vitesse d'une réaction, mais dans le cas de la réaction d'oxydation de NO en NO_2 cela n'est plus vrai, sa vitesse diminue à mesure que la température s'élève. Parmi les hypothèses émises pour expliquer ce fait il en est une qui est la plus reconnue: la transformation de NO en NO_2 passe la formation d'une substance intermédiaire le dimère d'oxyde nitrique:

$$2NO \rightleftarrows (NO)_2 + Q$$

$$O_2 + (NO)_2 \rightleftarrows 2NO_2 + Q.$$

C'est une réaction réversible et se fait avec dégagement de chaleur. Par conséquent, une élévation de la température déplacera l'équilibre de la réaction vers la gauche et la constante d'équilibre va augmenter, tandis que la concentration d'équilibre dans le mélange gazeux du dimère va diminuer. Quant à la vitesse d'oxydation du dimère en peroxyde d'azote donnée par l'expression:

$$\frac{dG_{NO_2}}{d\tau} = k_1 C_{(NO)_2} \cdot C_{O_2}, \qquad (107)$$

elle dépendra de la concentration $C_{(NO)_2}$ du dimère. De sorte que la diminution de la vitesse de transformation de l'oxyde nitrique en peroxyde d'azote peut être expliquée par le fait qu'avec l'élévation de la température la concentration du dimère diminue fortement.

D'après l'équation (106) la vitesse d'oxydation de NO en NO_2 augmente proportionnellement au carré de la concentration de NO ou bien, ce qui revient au même, le temps τ nécessaire pour oxyder NO en NO_2, diminue en raison inverse du carré de la concentration de NO. C'est ainsi qu'une diminution de la concentration de NO de 10 fois entraînera une diminution de la vitesse de réaction ou une augmentation du temps nécessaire pour oxyder NO en NO_2 de 100 fois. C'est pourquoi dans les installations travaillant sous la pression atmosphérique l'oxyde nitrique est oxydé à environ 92 %, tandis que le reste (en même temps que NO_2) est absorbé par un alcali. En effet, pour réaliser une oxydation totale il aurait fallu beaucoup de temps et une grande capacité de l'appareil.

L'augmentation de la pression est un moyen efficace pour accélerer les réactions gazeuses de deuxième et surtout de troisième ordre. D'après l'équation d'oxydation de NO (106), en augmentant 10 fois la pression, la vitesse de réaction augmente 100 fois aux dépens de l'accroissement de la pression partielle de NO, et de plus 10 fois

encore aux dépens de l'accroissement de p_{O_2}. Ainsi en travaillant sous une pression de 10 atm, il sera possible de réduire le temps nécessaire pour l'oxydation et la capacité de l'appareil de 1000 fois par comparaison avec une installation travaillant sous la pression atmosphérique. Par conséquent, dans les installations travaillant sous haute pression (jusqu'à 10 atm) l'oxyde nitrique est presque totalement oxydé jusqu'au stade NO_2 et les 98-99 % sont transformés en acide nitrique (sans utiliser d'alcali).

Certaines substances comme le charbon de bois et le silicagel accélèrent le passage de NO en NO_2, c'est-à-dire agissent en tant que catalyseurs; toutefois, l'usage de ces catalyseurs est rendu impossible du fait que ces corps sont empoisonnés par la vapeur d'eau.

Par une réaction d'association le peroxyde d'azote se transformerait en dimère $(NO_2)_2$ ou N_2O_4 selon la réaction:

$$2NO_2 \rightleftarrows N_2O_4 + 56{,}9 \text{ kJ}. \qquad (108)$$

C'est une réaction très rapide et les proportions entre NO_2 et N_2O_4 dépendent des conditions de l'équilibre.

Voici quelques valeurs de la constante d'équilibre pour cette réaction d'association:

Température, °C	0	20	40	60	80	100
$K_{éq.} = \frac{P^2_{NO_2}}{P_{N_2O_4}}$	0,0179	0,0986	0,435	1,607	5,129	14,26

A 0 °C le taux d'association de NO_2 est de 71 %. Avec l'augmentation de la pression l'équilibre se déplace dans le sens de la formation du dimère.

Avec l'oxyde nitrique le peroxyde d'azote réagit en donnant de l'anhydride nitreux:

$$NO + NO_2 \rightleftarrows N_2O_3 + 40{,}2 \text{ kJ}.$$

Dans cette dernière réaction, ainsi que dans la réaction précédente l'équilibre s'établit presque instantanément. Si on augmente la pression et diminue la température, l'équilibre se déplacera vers la droite. Dans les conditions industrielles la teneur en N_2O_3 dans les gaz nitreux formés lors de l'oxydation de l'ammoniac est insignifiante.

A la suite des réactions d'oxydation et d'association il se forme un mélange de gaz nitreux constitué outre l'azote et l'hydrogène arrivant avec l'air par NO_2, N_2O_4, N_2O_3, NO, N_2O et H_2O. La proportion entre ces différents oxydes d'azote est très variable et dépend des conditions dans lesquelles s'est faite la réaction; cependant

au cours de l'absorption du mélange gazeux par l'eau, sous la pression atmosphérique, le composant principal est NO_2.

L'absorption du peroxyde d'azote par l'eau est la dernière phase de la fabrication de l'acide nitrique. Le peroxyde et son dimère réagissent avec l'eau suivant les réactions:

$$2NO_2 + H_2O \longrightarrow HNO_3 + HNO_2 + 116{,}0 \text{ kJ}$$

$$N_2O_4 + H_2O \longrightarrow HNO_3 + HNO_2 + 59{,}0 \text{ kJ}.$$

L'acide nitreux formé au cours de ces réactions est instable et se décompose suivant la réaction:

$$3HNO_2 = HNO_3 + 2NO + H_2O - 75{,}8 \text{ kJ}.$$

La réaction totale de la formation de l'acide nitrique sera donc:

$$3NO_2 + H_2O = 2HNO_3 + NO + 136{,}2 \text{ kJ}.$$

Avec l'eau le trioxyde d'azote forme de l'acide nitreux qui se décompose suivant la réaction ci-dessus. L'oxyde et le protoxyde d'azote sont pratiquement insolubles dans l'eau.

L'absorption du peroxyde d'azote étant un processus de chimisorption de transfert de masse dans le système gaz — liquide, on pourra donc lui appliquer tous les modes d'intensification d'une réaction examinés aux chapitres IV et VI. Selon les conditions dans lesquelles se fait la réaction, la vitesse de celle-ci peut être limitée soit par les réactions chimiques, soit par la diffusion du peroxyde d'azote à partir de la phase gazeuse. Généralement, cette diffusion intervient à la fin de l'absorption pour les faibles concentrations de NO_2 dans la phase gazeuse.

Au fur et à mesure que se déroule le processus d'absorption de NO_2, la concentration de l'acide nitrique formé augmente, ainsi que la tension des vapeurs des oxydes d'azote au-dessus de la solution d'acide nitrique, autrement dit, la force motrice de réaction diminue (chapitre IV, formule 41). En conséquence, la transformation du peroxyde d'azote en acide nitrique diminue. Dès que l'équilibre est atteint, la réaction s'arrête. Si on diminue la température et augmente la pression, on favorisera l'absorption du peroxyde d'azote par l'eau.

La transformation sous la pression atmosphérique et à la température normale d'absorption de NO_2 des gaz nitreux en utilisant des mélanges air-ammoniac avec une teneur de 10-12 % de NH_3 ne permet d'obtenir qu'un acide nitrique étendu, avec une concentration de 48 à 50 % de HNO_3. En diminuant la température d'absorption on peut déplacer l'équilibre dans le sens de la formation d'acide nitrique plus concentré; toutefois, le résultat obtenu est faible, du fait que la vitesse de réaction entre le peroxyde d'azote et l'eau diminue. Par contre, en élevant la pression jusqu'à 10 atm, on arrive à obtenir un acide nitrique à 60-62 % de HNO_3.

Au cours de la transformation, sous la pression atmosphérique, du mélange air-ammoniac en acide nitrique, la phase la plus lente

de la réaction est celle du passage de l'oxyde nitrique à l'état de peroxyde d'azote. Aussi cette transformation nécessite-t-elle des tours d'oxydation et d'absorption de grande capacité.

En utilisant pour la fabrication de l'acide nitrique l'air enrichi en oxygène ou l'oxygène pur, on obtient un mélange nitreux à haute teneur en oxyde nitrique ainsi qu'une vitesse d'oxydation de NO à l'état NO_2 accrue.

3. Préparation de l'acide nitrique étendu

Pour préparer l'acide nitrique étendu à partir de l'ammoniac on utilise les procédés suivants: 1) procédé à la pression atmosphérique, 2) procédé travaillant à haute pression et 3) procédé combiné dans lequel l'oxydation de l'ammoniac se fait à la pression atmosphérique, tandis que celle de NO et l'absorption de NO_2 par l'eau se font à haute pression.

Schéma technologique de préparation de l'acide nitrique étendu à la pression atmosphérique (fig. 83). L'air arrive dans l'installation par le tuyau d'aspiration *1* placé en dehors du territoire de l'usine. L'air est débarrassé de ses impuretés physiques et chimiques par passage d'abord sur un laveur à tamis à mousse *2*, puis sur un filtre en carton *3*.

L'ammoniac, arrivant dans l'installation, est également débarrassé de ses impuretés physiques et de l'huile de graissage en passant successivement sur un filtre à coke *5* et un filtre en carton *6*. Le mélange air + ammoniac + oxygène est amené à l'aide d'un ventilateur *4* de façon à contenir 10 à 12 % de NH_3. Ensuite le mélange gazeux traverse un filtre en porolite *7*, où il est épuré en passant dans des tubes en céramique poreuse, et entre finalement dans la partie supérieure de l'appareil de contact *8*, dont la partie moyenne est occupée par les toiles catalytiques en alliage platine-rhodium (chapitre VIII, fig. 47). Le taux d'oxydation de l'ammoniac jusqu'au stade d'oxyde nitrique est d'environ 97-98 %. Le mélange nitreux sort de l'appareil à environ 800 °C, traverse la chaudière à chaleur perdue *9* et sort de celle-ci à 250 °C. Ensuite le mélange est refroidi à l'eau sur des réfrigérants tubulaires *10* et *11* jusqu'à 30 °C. Au cours de ce refroidissement une partie de la vapeur d'eau se condense et l'oxyde nitrique s'oxyde. Etant donné que dans le réfrigérant à passage rapide *10* le taux d'oxydation de NO est faible, l'acide nitrique qui s'y dorme contiendra seulement 3 % de HNO_3 alors que dans le réfrigérant *11* l'acide nitrique formé sera plus concentré avec 25 % de HNO_3.

Après avoir passé par la fermeture hydraulique *12*, à l'aide du ventilateur *13*, le mélange nitreux est envoyé dans la section d'absorbtion où il traverse, montées en série, les tours d'absorption acide *14* garnies d'anneaux en matière résistant aux acides. A la sortie

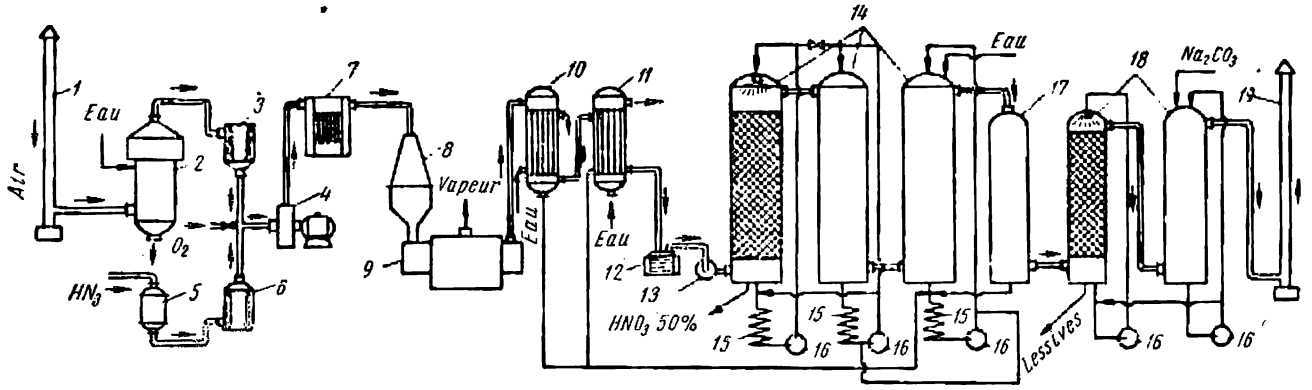


Fig. 83. Schéma d'une ligne de fabrication de l'acide nitrique à la pression atmosphérique: *1* — tuyau d'aspiration; *2* — laveur d'air à tamis; *3* et *6*—filtres en tissu et carton; *4*—ventilateur pour refouler le mélange ammoniac+air; *5* — filtre; *7* — filtre à tuyaux poreux; *8* — appareil de contact; *9* — chaudière à chaleur perdue; *10* et *11* — réfrigérants; *12* — fermeture hydraulique; *13* — ventilateur; *14* — tours d'absorption acide garnies; *15* — réfrigérants pour acide; *16* — pompes; *17* — tour d'oxydation; *18* — tours d'absorption alcaline garnies; *19* — tuyau d'échappement

des tours, l'acide est refroidi sur des réfrigérants *15* et renvoyé dans le circuit par des pompes *16*. Les tours d'absorption acide sont en général au nombre de 6 à 8.

L'eau pour absorber NO_2 arrive dans la dernière tour *14* de l'installation; l'acide formé traverse à contre-courant du gaz successivement toutes les tours et arrive dans la première tour d'où il est finalement soutiré à la concentration de 50 % de HNO_3. Dans les

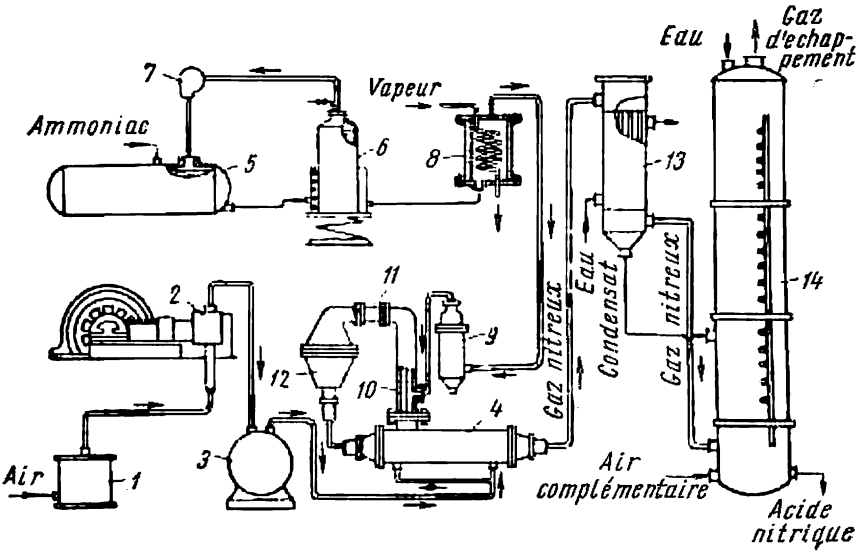


Fig. 84. Schéma d'une ligne de fabrication de l'acide nitrique sous haute pression: *1* — filtre; *2* — compresseur; *3* — collecteur; *4* — échangeur de chaleur; *5* — réservoir d'ammoniac liquide; *6* — cuve de pesée d'ammoniac; *7* — ventilateur; *8* — évaporateur; *9* — filtre; *10* — mélangeur; *11* — filtre à tubes poreux; *12* — appareil de contact; *13* — réfrigérant; *14* — tour d'absorption à barbotage

tours acides *14* on transforme environ 92 % des oxydes d'azote reçus dans la tour. La transformation de NO en NO_2 est réalisée dans la tour d'oxydation *17* placée à la suite des tours d'absorption acide. A la sortie de cette tour les gaz nitreux passent dans la tour d'absorption alcaline *18* où ils sont absorbés par une solution de soude.

Dans les tours d'absorption alcaline sont absorbés conjointement le peroxyde d'azote et le mélange $NO_2 + NO(N_2O_3)$, alors que NO ne passe pas dans la phase gazeuse comme cela a lieu au cours de l'absorption aqueuse:

$$NO + NO_2 + Na_2CO_3 \longrightarrow 2NaNO_2 + CO_2,$$

$$2NO_2 + Na_2CO_3 \longrightarrow NaNO_2 + NaNO_3 + CO_2.$$

Les solutions de nitrate et de nitrite de sodium formées sont retirées de la première tour d'absorption alcaline (comptée dans l'ordre du déplacement du mélange gazeux) en vue de leur traitement ultérieur. Pour l'arrosage des tours d'absorption alcaline certaines usines utilisent le lait de chaux au lieu des solutions de soude, dans ce cas on obtient du nitrate et du nitrite de calcium.

Schéma technologique de préparation de l'acide nitrique étendu à haute pression (8-10 atm) — figure 84.

Une fois purifié sur le filtre *1* l'air est comprimé jusqu'à la pression donnée par le compresseur *2*; et se réchauffe jusqu'à 100-300 °C. Après avoir traversé le collecteur de gaz *3* et l'échangeur *4* l'air comprimé se réchauffe jusqu'à 300-350 °C aux dépens de la chaleur des gaz nitreux chauds et arrive dans le mélangeur *10* pour être mélangé ensuite avec l'ammoniac. La régulation de la température de l'air entrant dans le mélangeur se fait à l'aide d'un by-pass monté sur l'échangeur *4*. Du réservoir *5* l'ammoniac liquide passe dans le tank de pesée *6*, puis dans l'évaporateur *8* où il est réchauffé à la vapeur indirecte et passe à l'état gazeux par le filtre *9* dans le mélangeur *10*. Le mélange ammoniac-air, à la température de 280-350 °C, est envoyé du mélangeur dans l'appareil de contact *12* après avoir traversé le filtre à tubes en céramique *11*. Les gaz nitreux chauds passent dans l'échangeur *4* où ils sont refroidis jusqu'à 450 °C, arrivent dans le réfrigérant à eau *13* qui joue à la fois le rôle de condenseur dans lequel ils sont refroidis jusqu'à 40 °C. Dans le condenseur, où les gaz se trouvent sous une certaine pression, la réaction d'oxydation de NO en NO_2 se fait très rapidement. Il s'y forme de l'acide nitrique à 50-60 % de HNO_3 qui est soit recueilli en tant que produit final soit envoyé dans la tour d'absorption à barbotage *14* en vue d'obtenir un acide plus concentré. Du condenseur *13* les gaz nitreux passent dans la tour *14* où s'effectuent, d'une part, la fin de l'oxydation de l'oxyde nitrique et, d'autre part, la réaction entre le peroxyde d'azote et l'eau. Les tours d'absorption sont munies de plateaux de barbotage à calotte ou à toile. La chaleur de réaction est évacuée à l'aide d'un réfrigérant à serpentin monté sur les plateaux de la tour. Le condenseur et la tour sont en acier chrome-nickel.

En comparant les installations travaillant sous la pression atmosphérique avec celles travaillant à haute pression, on relève les avantages suivants en faveur de ces dernières:

1. La transformation des oxydes d'azote en acide nitrique est de l'ordre de 98-99 %, avec une concentration de 60 à 62 % HNO_3. L'absorption alcaline n'est plus nécessaire.
2. Dans le cas d'une installation travaillant sous pression élevée la capacité des colonnes est des dizaines de fois moins importante que celle des tours garnies travaillant à la pression atmosphérique.
3. Réduction des frais d'installation et du tonnage d'acier spécial nécessaire pour la construction des appareils.
4. Simplification du service de l'installation.

Cependant l'accroissement des pertes de catalyseur et de la dépense d'énergie en cas des installations fonctionnant à haute pression rend leur usage assez limité. De sorte qu'il est plus rationnel d'effectuer d'abord l'oxydation de l'ammoniac sous la pression atmosphérique et ensuite de comprimer les gaz pour accélérer l'oxydation de NO et la formation de l'acide nitrique.

Compte tenu des considérations précédentes des installations combinées de préparation de l'acide nitrique ont vu le jour, chez lesquelles, dans le but de réduire les pertes de catalyseur, l'oxydation de l'ammoniac jusqu'au stade de l'oxyde nitrique est menée sous la pression atmosphérique, tandis que la transformation de ce dernier en acide nitrique est effectuée à haute pression. Le choix de la pression dépend d'un certain nombre de facteurs: coût d'une colonne d'absorption, type de compresseur, quantité d'énergie électrique nécessaire, etc... Généralement la pression optima à laquelle doit se faire l'absorption des oxydes d'azote varie entre 4 et 9 atm.

4. Préparation de l'acide nitrique concentré

Certaines industries ont besoin non pas de l'acide nitrique étendu, mais de l'acide concentré à une teneur en HNO_3 supérieure à 96 %. Un tel acide peut être obtenu soit par concentration de l'acide étendu, soit par synthèse directe.

Concentration de l'acide nitrique. La figure 85 représente le diagramme d'ébullition des solutions aqueuses d'acide nitrique sous la pression atmosphérique. D'après ce diagramme nous voyons que la température d'ébullition maxima de 121,9 °C est atteinte pour une concentration de 68,4 % de HNO_3. En ce point la composition des vapeurs devient identique à celle de la phase liquide, et l'accroissement ultérieur de la concentration de l'acide nitrique par simple distillation en appliquant le chauffage devient impossible. Pour obtenir de l'acide nitrique concentré (plus de 68 % HNO_3), on utilisera la distillation de l'acide nitrique étendu en présence d'acide sulfurique fort en tant que déshydratant. L'acide sulfurique fort enlève l'eau à l'acide nitrique étendu et forme des hydrates d'acide sulfurique dont le point d'ébullition est supérieur à celui de l'acide nitrique à 100 %, par conséquent en chauffant un tel mélange on

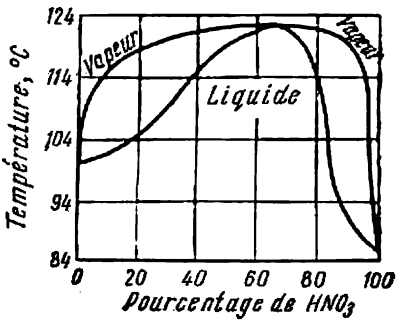


Fig. 85. Diagramme d'ébullition des solutions aqueuses d'acide nitrique sous la pression atmosphérique

pourra choisir des conditions telles que les vapeurs ne contiennent qu'exclusivement de l'acide nitrique pur.

La figure 86 représente les courbes de vapeur de composition constante d'un mélange ternaire: H_2O — HNO_3 — H_2SO_4. A mesure que la quantité de H_2SO_4 dans le mélange augmente, pour une teneur d'acide nitrique donnée, la quantité de HNO_3 dans les vapeurs augmente, tandis que celle de H_2O diminue. La température d'ébullition d'un tel mélange est représentée par la courbe de la figure 15 (chapitre IV).

La distillation de l'acide nitrique étendu additionné d'acide sulfurique fort (à 92-94 % H_2SO_4) est obtenue sur les colonnes à barbo-

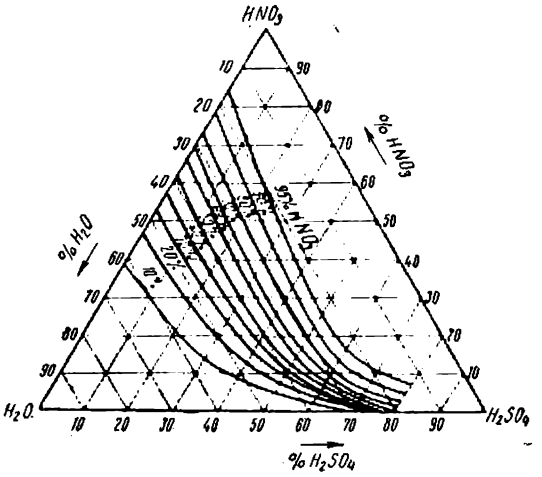


Fig. 86. Composition des vapeurs d'un système ternaire

tage à plateaux ou colonnes à remplissage constitué par des anneaux. Les colonnes sont en fonte résistant aux acides (le ferrosilide avec 14-18 % Si), en particulier, à l'action des mélanges d'acide sulfurique et nitrique aux hautes températures.

Le schéma de principe d'une installation pour la concentration de l'acide nitrique étendu est montré sur la figure 87.

L'acide sulfurique arrive sur un plateau supérieur de la colonne *2*, tandis que l'acide nitrique étendu (contenant près de 50 % HNO_3) sur un niveau plus bas. Une partie en passe par l'évaporateur *1*. Le mélange gazeux est réchauffé à la vapeur vive (jusqu'à 180-200 °C) introduite du bas de la colonne. Les vapeurs d'acide nitrique contenant une faible quantité de vapeur d'eau et les oxydes d'azote formés à la suite de la dégradation de l'acide nitrique, sont envoyées dans le condenseur *3*, où l'acide nitrique se condense, tandis que le mélange nitreux (représenté par les oxydes d'azote) est envoyé plus

loin où il sera finalement capté. Vu qu'une partie des oxydes d'azote se dissout dans l'acide nitrique, ce dernier repassera du condenseur *3* sur les plateaux supérieurs de la colonne, où il sera soufflé et évacué en tant que produit dans le réfrigérant *4*.

Après la réaction, l'acide sulfurique étendu (à 70 %) est envoyé de la colonne directement à l'évaporation sans refroidissement préalable. La dépense d'acide sulfurique fort est de 3 à 4 t par tonne

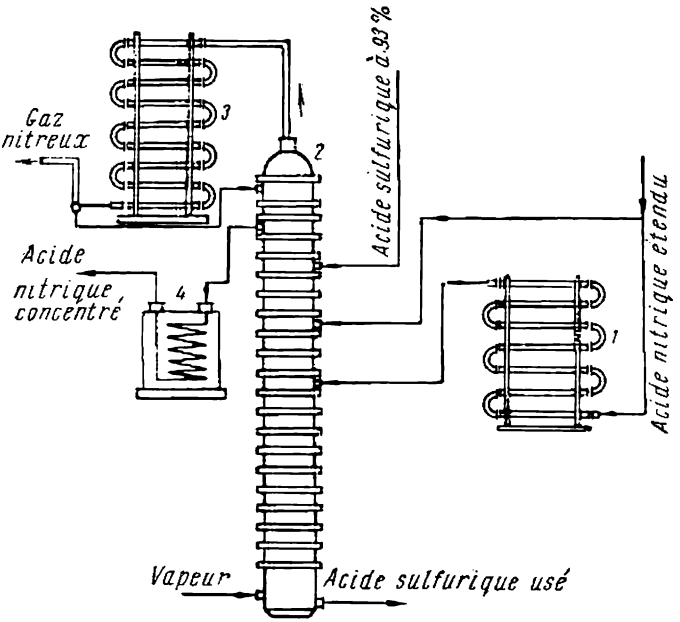


Fig. 87. Schéma de concentration de l'acide nitrique étendu:
1 — évaporateur d'acide nitrique étendu; *2* — colonne de concentration à barbotage; *3* — condenseur; *4* — réfrigérant

d'acide nitrique produit. Avant de repasser dans le circuit l'acide sulfurique usé doit être concentré jusqu'à l'huile de vitriol. Cela nécessite une grande dépense de combustible et détermine des pertes de l'acide sulfurique (chapitre IX) en même temps que la corrosion de l'appareillage. C'est pourquoi actuellement on cherche à obtenir l'acide nitrique concentré par synthèse directe.

Synthèse directe de l'acide nitrique concentré. L'acide nitrique concentré est obtenu par synthèse directe par la réaction:

$$2N_2O_4(\text{liquide}) + 2H_2O(\text{liquide}) + O_2(\text{gaz}) \rightleftarrows 4HNO_3(\text{liquide}) + 59{,}5\ \text{kJ}.$$

Cette réaction est réalisée dans des autoclaves spéciaux vers 75 °C et sous une pression de 50 atm. Pour déplacer l'équilibre de la réaction dans le sens de la formation d'acide nitrique, ainsi que pour accroître

sa vitesse, il est indispensable que le mélange entrant dans l'autoclave ait un excès de tétroxyde d'azote (N_2O_4). Généralement, la quantité de tétroxyde est 1,75 fois supérieure à la consommation stœchiométrique. Le tétroxyde en excès non utilisé dans la réaction est séparé de l'acide nitrique formé et revient dans le circuit.

Le tétroxyde liquide nécessaire pour la synthèse directe de l'acide nitrique est obtenu soit en condensant le mélange nitreux par refroidissement et sous une certaine pression, soit par absorption à basse

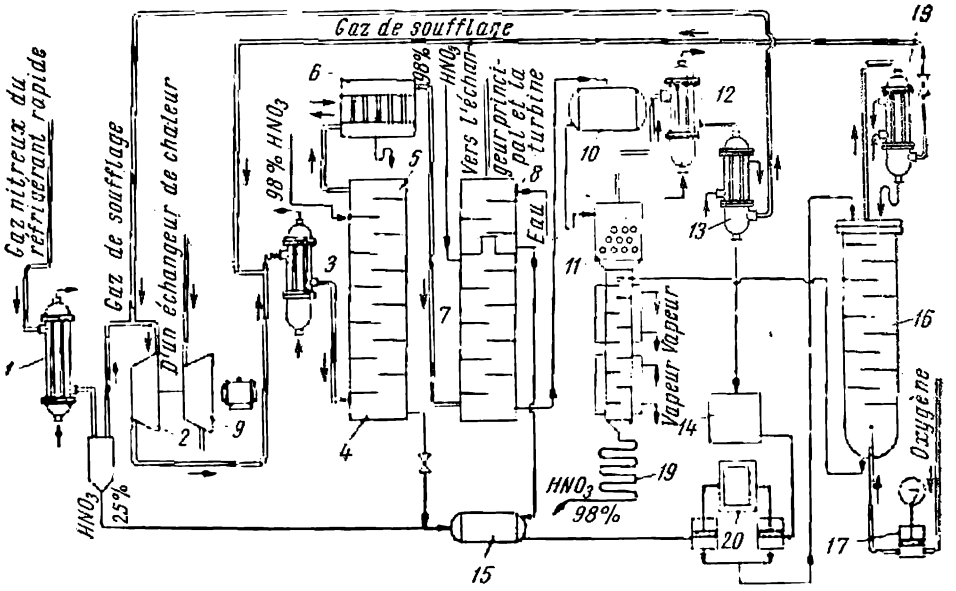


Fig. 88. Schéma d'une installation de préparation de l'acide nitrique concentré: *1* — réfrigérant-condenseur tubulaire; *2* — turbocompresseur; *3* — réfrigérant tubulaire pour gaz; *4* — colonne d'oxydation à barbotage; *5* — appareil de postoxydation; *6* — réfrigérant à saumure pour gaz; *7* — colonne à nitro-oléum à barbotage; *8* — colonne de lavage; *9* — turbine à gaz; *10* — collecteur d'oléum; *11* — colonne de blanchiment à barbotage; *12* — réfrigérant à eau tubulaire; *13* — réfrigérant à saumure tubulaire; *14* — collecteur d'oxydes d'azote liquides; *15* — collecteur d'acide nitrique faible; *16* — autoclave; *17* — compresseur d'oxygène; *18*— déflegmateur; *19* — réfrigérant à ruissellement; *20* — pompe

température par l'acide nitrique concentré. Le dernier procédé est plus économique. Cependant dans le procédé par absorption sous pression, les rendements obtenus sont meilleurs qu'en opérant sous la pression atmosphérique.

Le schéma de la figure 88 représente une installation pour la préparation de l'acide nitrique concentré en partant du tétroxyde d'azote obtenu par le procédé d'absorption sous la pression de 6 atm.

Le mélange nitreux provenant de l'oxydation de l'ammoniac par contact sous la pression atmosphérique passe sur un réfrigérant rapide (non indiqué sur le schéma) où se détachent les 2/3 de l'eau formée au cours de l'oxydation de l'ammoniac suivant la réaction:

$$4NH_3 + 5O_2 \longrightarrow 4NO + 6H_2O.$$

Grâce à un refroidissement rapide une quantité insignifiante d'oxyde nitrique passe à l'état de peroxyde d'azote, c'est pourquoi l'eau de condensation sortant du réfrigérant ne contient que 2 à 3 % de HNO_3. Ensuite le mélange gazeux est refroidi jusqu'à 20-40 °C sur un réfrigérant-condenseur *1*. L'eau de condensation provenant de ce dernier avec une teneur de 25 % de HNO_3, est recueillie dans le collecteur *15*. Une fois refroidi le mélange gazeux est comprimé jusqu'à une pression de 6 atm dans le turbocompresseur *2*, puis refroidi jusqu'à 60 °C sur le réfrigérant *3* dans lequel une partie d'oxyde nitrique passe à l'état de peroxyde d'azote.

L'oxydation ultérieure de l'oxyde nitrique en peroxyde d'azote a lieu dans la colonne d'oxydation à barbotage *4*. Sur les plateaux de la colonne on aura de l'acide nitrique d'une concentration moyenne de 57-58 % de HNO_3 qui est refroidi par l'eau passant dans les serpentins disposés sur les plateaux. Vu les conditions de fonctionnement de la colonne d'oxydation, les oxydes d'azote ne se dissolvent pas dans l'acide nitrique. Le reste d'oxyde nitrique est oxydé par l'acide nitrique concentré (à 98 % HNO_3) dans l'appareil de post-oxydation de la partie supérieure *5* de la colonne suivant la réaction:

$$NO + 2HNO_3 \longrightarrow 3NO_2 + H_2O - 73{,}6 \text{ kJ}.$$

Ensuite le mélange gazeux est refroidi jusqu'à 0 °C dans le réfrigérant à saumure *6*, et passe dans la colonne à nitro-oléum *7* et la tour de lavage *8*.

Dans la colonne *7* le peroxyde d'azote est absorbé par l'acide nitrique à 97-98 % suivant la réaction:

$$n\,NO_2 + HNO_3 \rightleftarrows HNO_3 \cdot n\,NO_2.$$

Sous une pression de 6 atm. et à la température de —10 °C, dans l'acide nitrique à 98 % se dissout près de 36 % en poids de N_2O_4.

Dans la colonne *7* le mélange gazeux et l'acide sont refroidis à l'aide de serpentins à saumure disposés sur les plateaux et baignant dans la masse liquide. Les pertes en oxydes d'azote représentent environ 1 %.

Le nitro-oléum formé dans la colonne *7* est d'abord rassemblé dans le collecteur *10*, puis envoyé dans la colonne de blanchiment *11* pour y être décomposé. Dans cette même colonne arrive également la solution de nitro-oléum provenant de l'autoclave *16*.

Les oxydes d'azote libérés dans la colonne de blanchiment *11* sont refroidis sur le réfrigérant *12* et le réfrigérant à saumure *13*. Le tétroxyde liquide formé est rassemblé dans le collecteur *14*. Les

gaz non condensés sont repris par le turbocompresseur *2* et renvoyés dans le circuit. L'acide nitrique étendu qui se forme dans le réfrigérant-condenseur *1*, la colonne d'oxydation *4* et la colonne de lavage *8* est rassemblé dans le collecteur *15*. Du collecteur *15* l'acide nitrique additionné en proportion déterminée de tétroxyde du collecteur *14*, est envoyé à l'aide de la pompe *20* dans l'autoclave *16* à fonctionnement continu du type à plateaux ou à tamis. L'oxygène nécessaire pour obtenir l'acide nitrique fort est injecté à l'intérieur de l'autoclave à l'aide du compresseur *17*. Les gaz soufflés venant de l'autoclave *16* entrent dans le déflegmateur *18* d'où, après l'addition au mélange nitreux avant le réfrigérant *3* repassent dans le circuit.

L'acide nitrique concentré formé dans l'autoclave contenant en dissolution le peroxyde d'azote pris en excès, est dirigé dans la partie moyenne de la colonne de blanchiment *11*. L'acide nitrique concentré à 98 % recueilli au pied de la colonne est refroidi sur le réfrigérant *19*. Une partie en est envoyée au stock en tant que produit final, le reste retourne dans le circuit : vers l'appareil de postoxydation *5*, la colonne d'absorption *7*.

CHAPITRE XII

FABRICATION DES SELS MINÉRAUX, DES ENGRAIS ET DES ALCALIS

1. Utilisation des sels minéraux et des engrais

L'assortiment des sels minéraux utilisés en agriculture, dans l'industrie et pour les besoins ménagers comporte des centaines de dénominations et leur nombre croît sans cesse. La quantité des sels extraits à l'état naturel ou produits par l'industrie chimique est particulièrement considérable; la production de certains d'entre eux se compte par millions et parfois même par dizaines de millions de tonnes par an. Le plus important tonnage produit et utilisé est représenté par les composés de sodium, phosphore, potassium, azote, aluminium, fer, cuivre.

Les sels minéraux peuvent être classés d'après leur origine (sels naturels ou synthétiques), leur composition (sels de sodium, de phosphore, etc...), leur mode de fabrication ou d'emploi.

Le plus important utilisateur de sels minéraux est l'agriculture qui en consomme des quantités considérables sous forme d'engrais minéraux et de produits pesticides.

L'industrie utilise aussi un grand nombre de sels minéraux dont certains par tonnage très important. L'industrie chimique est non seulement un producteur mais aussi un des plus importants consommateurs de sels minéraux surtout de sels de sodium. C'est ainsi que le sel de cuisine est à la base de la préparation du chlore, de la soude, de l'acide chlorhydrique et de la soude caustique. Le sulfate de sodium sert de matière première pour la préparation du sulfite de sodium. Le sulfite de sodium, les sels sulfureux (le thiosulfate, le sulfite et l'hydrosulfite de sodium), les fluorures de sodium, les bichromates de sodium et de potassium, les phosphates de sodium et de nombreux autres sels, parmi lesquels les sels de fer, d'aluminium et de baryum sont utilisés pour la préparation de colorants, de réactifs chimiques, de catalyseurs, de fibres synthétiques, de matières plastiques, du caoutchouc, de divers détergents, etc...

Dans l'industrie métallurgique les sels minéraux ont trouvé une application dans l'enrichissement et le traitement hydrométallurgique des minerais, la fusion des métaux en tant que fondants et additions, la préparation électrolytique des métaux et le traitement de leur surface, pour braser et souder des métaux et des alliages.

L'industrie du verre utilise d'énormes quantités de sulfate de sodium, qui constitue la matière de base de la cuisson du verre, ainsi que les sels et les oxydes de bore, de plomb, de zinc, de baryum qui communiquent au verre des qualités spéciales. Certains sels minéraux sont également à la base de la fabrication des liants, des céramiques et de matières réfractaires. Les industries des mines, de la cellulose et papier, de même que l'industrie textile, du cuir et pharmaceutique consomment un grand nombre de sels minéraux divers. En somme l'on peut dire qu'il n'existe pas d'industries qui n'emploient d'une façon ou d'une autre quelques sels minéraux.

2. Préparation des sels minéraux

Les industries des sels minéraux se subdivisent en industries qui exploitent les sels minéraux naturels et celles qui les préparent à partir de matière première minérale ou de toute autre origine.

L'exploitation et le traitement des solutions naturelles de sels solubles (halurgie) utilisent les procédés de lixiviation, d'évaporation, de cristallisation et de déshydratation. Cela permet de diviser les systèmes de sel en sels individuels.

La science de l'halurgie repose entièrement sur les travaux de Van't Hoff, N. S. Kournakov et de leurs écoles relatives à l'analyse physico-chimique des systèmes salins plus spécialement à l'étude des rapports existant entre la composition, l'état physique et les propriétés des systèmes mentionnés.

La confrontation des courbes de solubilité (chapitre IV) nous permettra d'établir les conditions de cristallisation des sels de leurs solutions.

Les sels naturels solubles se rencontrent soit à l'état de gisements salins, soit à l'état de solutions naturelles (saumures) dans les lacs, la mer, les sources souterraines. Les gisements salins et la saumure des lacs salés sont constitués essentiellement par les sels de l'eau de mer : chlorure de sodium, sulfate de sodium, chlorures et sulfates de potassium, de magnésium, de calcium, les sels de brome, de bore, les carbonates (la soude naturelle).

L'exploitation des dépôts de sel se fait soit par extraction minière, soit par lixiviation souterraine. Suivant la profondeur à laquelle repose le gisement, l'extraction minière se fait soit à ciel ouvert, soit en profondeur. C'est le cas de l'exploitation du sel gemme, du sulfate de sodium (thénardite), des sels natifs de potassium et de magnésium (sylvinite, carnallite), etc...

Le lessivage souterrain fournit des sels (en particulier le sel de cuisine) sous forme de saumure. Ce mode d'exploitation est particulièrement avantageux lorsque le sel de cuisine doit être utilisé à l'état dissous, par exemple, pour la préparation de la soude à l'ammoniac, du chlore, de la soude caustique, etc... Le lessivage souterrain consiste en un affouillement de la couche par injection d'eau dans les trous de forage.

Les saumures naturelles souterraines prennent naissance par suite de la dissolution des couches de sel par les eaux d'infiltration. Leur extraction se fait par pompage à travers les trous de forage à l'aide de pompes immergées ou de l'air sous pression (procédé par air-lift). Les solutions naturelles de sel de cuisine servant de matière première pour les usines de soude et de chlore sont amenées à saturation par sel gemme dans des réservoirs-saturateurs et soumises ensuite à la purification. Parfois les saumures naturelles sont transformées par évaporation et l'on obtient alors du sel solide désigné sous le nom de sel ignigène.

L'accumulation de dépôts de sel a lieu dans les lacs salés et les golfes ou estuaires dont la saumure fournit le sel de cuisine, le sulfate de sodium, les sels de magnésium de brome et de bore, ainsi que la soude native. A partir de la saumure des lacs salés et des limans, les sels sont obtenus à l'état de sédimentation et cristallisation naturelles, ainsi que par évaporation et dépôt dans des bassins artificiels plats.

La technique de préparation des sels minéraux variant selon leur nature comprend, toutefois, des processus types communs pour la technologie de tous les sels. Ceux-ci comprennent broyage de matières solides (matière première, aggloméré), enrichissement de matière première, séchage, grillage, dissolution, lixiviation, décantation, filtration, évaporation, refroidissement des solutions et cristallisation. Opérations caractéristiques pour toute fabrication de sel, mais différant les unes des autres par leur ordre de succession.

En plus de ces diverses opérations on utilise encore l'absorption et la désorption de constituants gazeux.

Les réactions chimiques proprement dites ont lieu surtout au cours du grillage, de la lixiviation ou dissolution, de l'absorption, de la désorption. Tous les autres processus sont plutôt physiques. Le principe de tous ces processus hétérogènes a été examiné au chapitre VI.

Ainsi la dissolution, la lixiviation, le grillage, l'absorption et la désorption sont décrits par l'équation de transfert de masse étudiée dans les chapitres IV et VI (formule 39).

$$\frac{dG}{d\tau} = kF\Delta C.$$

Au cours de la préparation des différents sels minéraux on utilisera tous les procédés susceptibles d'augmenter la force motrice

de réaction ΔC et la surface de contact F entre les corps réagissants (chapitre IV et VI). A la différence des procédés de fabrication d'acide sulfurique, d'ammoniac ou d'acide nitrique examinés précédemment, la préparation des sels minéraux a lieu avec prédominance du système liquide — solide (L — S). L'augmentation de la surface de contact entre les phases liquides et solides est obtenue le plus souvent par brassage de la suspension du solide dans le liquide à l'aide de malaxeurs mécaniques ou pneumatiques. Le brassage favorise l'intensification du processus grâce à la turbulence du milieu liquide en remplaçant la lente diffusion moléculaire par le transport rapide des molécules par convection.

Dans tous les procédés de préparation des divers sels minéraux la valeur du coefficient de transfert de masse k peut être augmentée en particulier par brassage et élévation de la température. Parfois on utilise les procédés aux hautes températures (chapitre VII). Ce qui caractérise les procédés de préparation des sels et les distingue des fabrications examinées c'est l'absence presque totale de catalyseurs, tandis que ces derniers, comme nous l'avons vu précédemment, constituaient la base de fabrication des produits susmentionnés.

Comme matière première pour la préparation des sels minéraux et des engrais on utilise les minéraux naturels, les produits semi-fabriqués des industries chimiques et les déchets industriels.

Les minéraux naturels constituent la matière première principale de la fabrication des sels minéraux. En traitant les phosphates natifs, les minerais de baryum, les borates, les chromites, les néphélines, les sels naturels de potassium, de magnésium et de sodium, on obtient des engrais phosphatés, potassiques et boriques, ainsi que le sulfite de sodium, les bichromates de sodium et de potassium, le sulfate d'aluminium, etc...

Outre les procédés purement physiques de lixiviation, d'évaporation et de cristallisation de matières premières naturelles, on utilise également des procédés chimiques: décomposition par échange et réactions d'oxydo-réduction. Pour amener les composants utiles de minerais à l'état soluble ou réactif, les minerais sont décomposés par acide ou alcali, soit frittés en présence de ces derniers. Ce procédé repose sur les réactions de décomposition; les produits obtenus sont ensuite séparés les uns des autres en utilisant la différence de leur solubilité ou de volatilité. A ce type de réactions appartient le traitement des phosphates naturels par acides au cours duquel les phosphates insolubles se transforment en forme soluble.

Parmi les réactions d'oxydo-réduction signalons quelques types de grillage: oxydant, réducteur et chlorurant. Exemples industriels: préparation des sulfites de sodium et de baryum par grillage réducteur de leurs sulfates; préparation de chromates en partant du grillage oxydant des minerais de chromite.

Lors de la préparation de sels minéraux par synthèse on utilise comme matières premières soit les

produits semi-fabriqués des principales branches de l'industrie chimique, soit les produits de déchets d'autres industries. A la base de la préparation des sels minéraux par synthèse sont les réactions de neutralisation. Ainsi on obtient, par exemple, les principaux engrais azotés à partir d'acides et de bases.

Un grand nombre de sels minéraux s'obtiennent en tant que produits secondaires d'autres fabrications. C'est le cas de la potasse (K_2CO_3) qui est un sous-produit de la fabrication de l'alumine par traitement de la néphéline. Les divers sulfites sont obtenus en partant des gaz perdus de métallurgie des métaux non ferreux et de préparation de l'acide sulfurique contenant SO_2.

Le nitrate de calcium employé comme engrais, peut être obtenu au cours de la fabrication des acides sulfurique et nitrique à partir de gaz nitreux rejetés. On pourrait ainsi citer de nombreux exemples d'utilisation de matières premières dont le traitement complexe fournit à côté du produit principal divers sels minéraux.

3. Rôle des engrais minéraux en agriculture

On désigne sous le terme d'engrais minéraux des sels contenant les éléments indispensables à la nutrition des plantes qu'on introduit dans le sol en vue d'obtenir des récoltes abondantes et stables. L'analyse des plantes permet d'identifier près de 60 éléments chimiques. Pour former ses tissus, se développer et croître la plante a besoin avant tout de carbone, d'oxygène et d'hydrogène, constituant la principale masse de la plante; ensuite viennent l'azote, le phosphore, le potassium, le magnésium, le soufre, le calcium et le fer. Tous les autres éléments ne constituent que 1 à 2 % du poids de la plante.

Les éléments indispensables à la plante sont fournis par l'air et le sol. La principale source de carbone sous forme de gaz carbonique dont l'assimilation se fait dans les plantes par voie de photosynthèse est l'air, tandis que le sol fournit à la plante l'eau et les sels minéraux. Toutefois, une certaine quantité de gaz carbonique la plante reçoit par ses racines à partir du sol.

Parmi les substances minérales les plus importantes pour la vie de la plante sont l'azote, le phosphore et le potassium. Ces éléments favorisent le métabolisme des cellules végétales, la croissance de la plante et surtout des fruits, augmentent la concentration en substances utiles: l'amidon dans la pomme de terre, le sucre dans la betterave sucrière, les fruits et les baies, la protéine dans les grains; en outre ces éléments augmentent la résistance des plantes vis-à-vis du gel, de la sécheresse et des maladies.

Une agriculture intensive épuise considérablement le sol, autrement dit la teneur en éléments minéraux assimilables pour la plante baisse rapidement, et en premier lieu les composés d'azote, de phos-

phore et de potassium solubles dans l'eau et les acides de sol. Un sol épuisé ne pourra fournir que de faibles rendements et une qualité des cultures médiocre.

Au fur et à mesure que la teneur du sol en éléments fertilisants baisse, il devient nécessaire de la compléter par l'apport d'engrais. Les engrais minéraux sont soit enfouis dans le sol, soit répandus à la surface pendant la période de croissance des plantes. L'accroissement du rendement en fonction de la quantité d'engrais minéraux apportée est représenté dans le tableau 12.

Tableau 12

Accroissement approximatif du rendement (en tonnes) par tonne d'engrais apporté

Cultures	Azote (N)	Phosphore (P_2O_5)	Potassium (K_2O)
Betterave sucrière	140	50-55	40-50
Pomme de terre	120	40-50	40-50
Coton brut	12	5-6	2
Lin à fibres	2,5	2	1,5
Blé et seigle	15-20	8-20	3-4

La quantité d'engrais minéraux apportée par hectare de culture varie dans les limites suivantes (exprimée en N, P_2O_5 et K_2O): engrais azotés 30 à 120 kg N, engrais phosphatés 40 à 120 kg P_2O_5, engrais potassiques 40 à 200 kg K_2O. La variation dans les limites indiquées dépend des particularités du sol et de la culture.

Les engrais minéraux peuvent être classés selon leur importance agrochimique, la teneur et la nature des éléments fertilisants, la solubilité dans l'eau de sol, ainsi que selon leur influence sur la réaction chimique du sol.

Suivant leur importance agrochimique les engrais minéraux se subdivisent à leur tour en engrais directs et indirects. Les premiers sont des engrais dont les éléments fertilisants sont directement assimilables par les plantes. Quant aux seconds ce sont des substances qui améliorent l'état physique, chimique et biologique du sol. Parmi ces derniers citons le calcaire et la dolomie moulus utilisés pour le chaulage des terres acides afin de diminuer leur degré d'acidité; le gypse, pour améliorer la consistance des sols salins, etc...

Les engrais directs se subdivisent selon la nature de leurs éléments fertilisants en engrais phosphatés, azotés, potassiques, magnésiens, etc... Un groupe détaché forment les engrais micro qui apportent de très faibles quantités d'éléments tels que bore, manganèse, zinc, cuivre, etc... On peut encore

classer les engrais suivant leur composition: engrais simples, composés et mixtes. Les engrais simples sont ceux qui ne contiennent qu'un seul élément fertilisant; les engrais composés, eux, sont des engrais qui contiennent plusieurs éléments fertilisants et sont obtenus par voie chimique. Les engrais mixtes sont constitués de plusieurs engrais mélangés entre eux par moyens mécaniques. La classification des engrais selon leur solubilité dans le sol se rapporte plutôt aux engrais phosphatés, puisque les engrais azotés et potassiques sont solubles dans l'eau,

L'apport régulier des engrais en modifiant les propriétés mécaniques, chimiques et biologiques du sol augmente les rendements des récoltes. Les engrais à réaction acide ou basique modifient l'acidité du sol qui les reçoit. Certains engrais neutres peuvent quand même modifier l'acidité du sol par suite de l'absorption prédominante par ce dernier soit du cation, soit de l'anion de l'engrais compte tenu de ces propriétés, les engrais peuvent être classés en 3 catégories selon leur action physiologique: acides, alcalines ou neutres.

Les principaux engrais minéraux utilisés en agriculture sont représentés dans le tableau 13.

Tableau 13

Principaux engrais minéraux

Désignation	Composants principaux	Teneur en produit fertilisant
	Engrais phosphatés	
Superphosphate ordinaire	$Ca(H_2PO_4)_2 \cdot CaSO_4$	16-20 % P_2O_5
Superphosphate concentré	$Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$	38-50 % P_2O_5
Phosphate précipité	$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$	27-42 % P_2O_5
Poudre de phosphorite	$Ca_5F(PO_4)_3$	19-25 % P_2O_5
Scorie Thomas	$4CaO \cdot P_2O_5 + 5CaO \cdot P_2O_5 \cdot SiO_2$	14-20 % P_2O_5
Phosphate calciné	$Na_2O \cdot 4CaO \cdot P_2O_5 \cdot SiO_2$	20-35 % P_2O_5
	Engrais azotés	
Nitrate d'ammonium	NH_4NO_3	33-35 % N
Sulfate d'ammonium	$(NH_4)_2SO_4$	20-21 % N
Nitrate de sodium	$NaNO_3$	16 % N
Nitrate de calcium	$Ca(NO_3)_2$	13-15 % N
Carbamide (urée)	$CO(NH_2)_2$	42-46 % N
Salpêtre de chaux et d'ammoniac	$NH_4NO_3 + CaCO_3$	18-20 % N
	Engrais potassiques	
Sylvinite moulue	$KCl + NaCl$	12-15 % K_2O
Chlorure de potassium	KCl	50-62 % K_2O
Sulfate de potassium	K_2SO_4	48-52 % K_2O

Suite

Désignation	Composants principaux	Teneur en produit fertilisant
	Engrais composés	
Ammophos	$NH_4H_2PO_4 + (NH_4)_2HPO_4$	11-14 % N 48-55 % P_2O_5
Nitre	KNO_3	13,5 % N 46,5 % K_2O
Nitropotasse	$CaHPO_4 \cdot 2H_2O + NH_4H_2PO_4 + NH_4NO_3 + KCl$ ou $NH_4NO_3 + CaHPO_4 \cdot 2H_2O + CaCO_3 + KCl$ ou bien $NH_4NO_3 + CaHPO_4 \cdot 2H_2O + NH_4H_2PO_4 + CaSO_4 \cdot 2H_2O + KCl$	12-20 % N 10-14 % P_2O_5 10-21 % K_2O

4. Engrais phosphatés

Le degré de solubilité des engrais phosphatés et, par suite leur assimilation par la plante, varie selon leur composition chimique. On distinguera donc les phosphates solubles, directement assimilables par la plante et les engrais phosphatés insolubles. Parmi les engrais phosphatés solubles figurent les superphosphates ordinaires et concentrés. Sous le terme d'engrais assimilables on désigne les engrais dont les sels sont solubles dans une solution ammoniacale de citrate d'ammonium ou une solution à 2 % d'acide citrique. De pareils sels se dissolvent dans les solutions acides du sol et, par conséquent, seront facilement assimilés par la plante. A ce type de sels solubles appartiennent le phosphate précipité, le phosphate calciné, les phosphates fondus et la scorie Thomas.

Les engrais insolubles sont constitués de sels de phosphore difficilement assimilables par la plante, solubles seulement dans les acides minéraux forts. C'est le cas du phosphate moulu, des apatites, de la farine d'os.

Pour la fabrication du phosphore élémentaire, des engrais phosphatés et d'autres composés de phosphore, comme matière première, on utilise les phosphates naturels: les apatites et les phosphorites. Dans ces minerais le phosphore se trouve à l'état insoluble, sous forme de fluorapatite $Ca_5F(PO_4)_3$ ou de phosphate tricalcique $Ca_3(PO_4)_2$.

Les apatites se rencontrent surtout comme impuretés dans les roches éruptives, le plus souvent sous forme de gisements concentrés. Le plus riche gisement du monde se trouve en U.R.S.S. dans la

presqu'île de Kola, dans la région de Kirovsk (Khibine). Dans cette formation les apatites se trouvent mélangées à de la néphéline (Na, $K)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ et à d'autres minéraux.

Les phosphorites, d'origine sédimentaire, sont constituées par du phosphore sous forme de fluorapatite et d'autres impuretés. La teneur en P_2O_5 des phosphorites enrichies varie de 20 à 30 %. On rencontre un grand nombre de gisements de phosphorite en U.R.S.S., en Afrique du Nord (Maroc, Algérie), aux Etats-Unis et en Jordanie.

Une partie des phosphates naturels est utilisée comme engrais sous forme de mouture très fine dite poudre de phosphorite. C'est un engrais difficilement assimilable et ne produit son effet que sur les terres acides de nature podzolique. La teneur en P_2O_5 de la poudre de phosphorite obtenue des phosphorites enrichies par flottation est d'environ 25 %, tandis que pour les phosphorites non enrichies cette teneur constitue 16-22 %. L'assimilation de la poudre de phosphorite augmente avec la finesse de la mouture.

Pour que les engrais de phosphorite puissent être assimilables sur toutes terres de différente nature, il est nécessaire de transformer les sels phosphoriques insolubles de phosphates naturels en sels solubles dans l'eau ou facilement assimilables. C'est la base même de la fabrication des engrais phosphatés.

Rappelons que la solubilité des sels phosphatés augmente avec leur acidité. C'est ainsi que le phosphate tricalcique $Ca_3(PO_4)_2$ n'est soluble que dans des acides minéraux, le phosphate bicalcique $CaHPO_4$ l'est dans les solutions acides du sol, tandis que le phosphate le plus acide, $Ca(H_2PO_4)_2$, est soluble dans l'eau. Il est évident que dans la fabrication des engrais phosphatés on cherchera à obtenir le plus possible du phosphate monocalcique $Ca(H_2PO_4)_2$. Les sels ammoniacaux et potassiques de l'acide phosphorique étant des sels facilement solubles constitueront d'excellents engrais composés.

La transformation des sels naturels insolubles en sels solubles se fait en les traitant par des acides, des alcalis ou par chauffage (sublimation thermique du phosphore).

En préparant les engrais phosphatés on cherchera non seulement à obtenir des sels solubles, mais également une teneur en phosphore la plus élevée possible.

Fabrication du superphosphate. Le superphosphate est le plus important parmi les autres engrais minéraux du fait que son emploi est le plus répandu. Il se présente sous forme de poudre ou de granulés, de couleur grise, constitué essentiellement de monophosphate $Ca(H_2PO_4)_2$ et de sulfate $CaSO_4$ de calcium. En plus de ces deux corps principaux, il contient des impuretés: phosphates de fer et d'aluminium, silice, acide phosphorique. La fabrication du superphosphate consiste en la décomposition des phosphates naturels par l'acide sulfurique.

Etude théorique de la fabrication du superphosphate. La fabrication du superphosphate par action

de l'acide sulfurique sur le fluorapatite calcique est un processus hétérogène à plusieurs phases qui se déroule surtout dans le domaine de la diffusion. Ce processus peut être divisé conventionnellement en 2 stades. Dans le premier stade nous avons une réaction rapide de décomposition d'échange qui se produit à la surface des particules du phosphate jusqu'à utilisation totale de l'acide sulfurique:

$$Ca_5F(PO_4)_3 + 5H_2SO_4 + 2{,}5H_2O = 5(CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O) + 3H_3PO_4 + HF + Q. \quad (a)$$

Cette réaction s'achève dans une cave au bout de 30 à 40 min. pendant la période de prise en masse et de durcissement du superphosphate résultant de la précipitation et de la cristallisation du sulfate de calcium peu soluble.

Au cours du deuxième stade, il y a diffusion de l'acide phosphorique formé à l'intérieur des particules non décomposées de l'apatite suivant la réaction:

$$Ca_5F(PO_4)_3 + 7H_3PO_4 + 5H_2O = 5[Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O] + HF + Q. \quad (b)$$

Ce deuxième stade du processus appelé encore m a t u r a t i o n du superphosphate, par suite de la faible vitesse de cristallisation du monophosphate calcique, se fait lentement, et, au fur et à mesure que ce dernier s'accumule dans la solution, la vitesse de la réaction (b) diminue. La maturation du superphosphate qui commence dans la cave, se poursuit et s'achève au cours de son stockage. Le temps nécessaire pour obtenir la décomposition totale du phosphate initial et pour que la réaction (b) puisse s'achever dépend de la qualité de matière première utilisée et des conditions dans lesquelles se produit la réaction; ce temps varie généralement de 6 à 25 jours.

L a m a t u r a t i o n du superphosphate à la cave est un processus hétérogène complexe, renfermant non seulement des réactions chimiques, mais également des phénomènes lents de diffusion de l'acide phosphorique à l'intérieur des particules non décomposées du phosphate naturel et de cristallisation du monophosphate de calcium Les deux facteurs principaux qui déterminent la vitesse de matura tion, et, par conséquent, le rendement d'une cave ainsi que la structure et les propriétés physiques du superphosphate, sont la température de la cave et la concentration de l'acide sulfurique initial.

La vitesse des réactions (a) et (b) augmente avec la concentration de l'acide sulfurique et la température. Cependant lorsque la concentration de l'acide sulfurique est trop forte, à la surface des particules de phosphate apparaît une pellicule compacte de $CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$ qui empêche la diffusion de l'acide phosphorique; le processus en est fortement ralenti et on aura alors un produit à propriétés physiques médiocres (salissant).

Dans le cas d'un processus continu, la concentration optima de l'acide sulfurique doit être de 68 % à laquelle correspond une température dans la cave voisine de 110 °C; cette température aura tendance à s'élever du fait que les réactions qui se produisent à l'in

térieur de la cave sont exothermiques. Dans ces conditions à la surface des particules se formera une couche poreuse de sulfate de calcium qui favorisera la diffusion assez rapide de l'acide phosphorique à l'intérieur des pores.

La maturation est le processus le plus lent. On peut toutefois l'accélérer en refroidissant la masse et en diminuant par évaporation sa teneur en eau. Cela favorisera la cristallisation du monophosphate de calcium et accélérera la vitesse de la réaction (*b*) par suite de l'augmentation de la concentration de H_3PO_4 dans la solution. On arrive à ce résultat en brassant et en pulvérisant la masse du superphosphate mise en stock.

La teneur en P_2O_5 du superphosphate fini est d'environ 2 fois plus faible que dans le produit d'origine et constitue en cas de traitement des apatites 19-20 % et 15 % si l'on part des phosphorites.

Le superphosphate contient une certaine quantité d'acide phosphorique libre qui augmente son pouvoir hygroscopique. Pour neutraliser l'acidité libre du superphosphate, on le mélange avec des substances neutralisantes ou on le traite par l'ammoniac gazeux. Cela améliore les propriétés physiques du superphosphate: diminue sa teneur en eau, son hygroscopicité, son tassement, tandis que le traitement par l'ammoniac lui apporte en plus un élément fertilisant — l'azote.

Appareillage pour la fabrication du superphosphate. La fabrication du superphosphate comprend les opérations suivantes:

1) dosage de la poudre de phosphate et de l'acide sulfurique,
2) mélangeage des corps en présence au malaxeur avec obtention de la pulpe,
3) prise en masse et maturation du mélange dans la cave et
4) achèvement de la maturation du superphosphate au stock.

On distingue 3 modes de fabrication de superphosphate: périodique, semi-continu et continu. Un certain nombre d'usines travaillent encore avec caves discontinues. Celles-ci présentent tous les inconvénients spécifiques à ce mode de fabrication: faibles rendements, fonctionnement non économique, non-uniformité de la composition et des propriétés du produit obtenu, insalubrité des conditions de travail (dégagement de gaz nocifs et de poussières).

Dans le cas du procédé continu l'apatite ou la phosphorite pulvérisée est amenée de l'aire de stockage par un système de moyens de transport (tapis roulant, vis sans fin, dispositif élévateur) vers la balance-doseuse, puis dans le malaxeur continu, où les produits sont mélangés avec l'acide sulfurique. Celui-ci (acide de tour à 75 % H_2SO_4) arrive dans le malaxeur de la doseuse-mélangeuse où il est constamment dilué dans l'eau à la concentration de 68 % H_2SO_4 (contrôle à l'aide d'un mesureur de concentration). L'alimentation continue de la cave est obtenue à l'aide de mélangeurs hélicoïdaux

ou mélangeurs à chambres verticaux. Ces derniers sont plus employés que les mélangeurs hélicoïdaux. Ils sont constitués (fig. 89) de 2 ou 3 chambres communicantes *1* munies d'agitateurs *2* à mouvement rapide et de la boîte de déversement *3* par laquelle la pulpe se déverse dans la chambre. Dans les malaxeurs à action continue la pulpe séjourne environ 5-6 min.

Le type de cave à fonctionnement continu le plus utilisé est la cave cylindrique rotative (fig. 90). C'est un cylindre vertical en béton armé *1* doublé extérieurement d'une enveloppe en acier avec

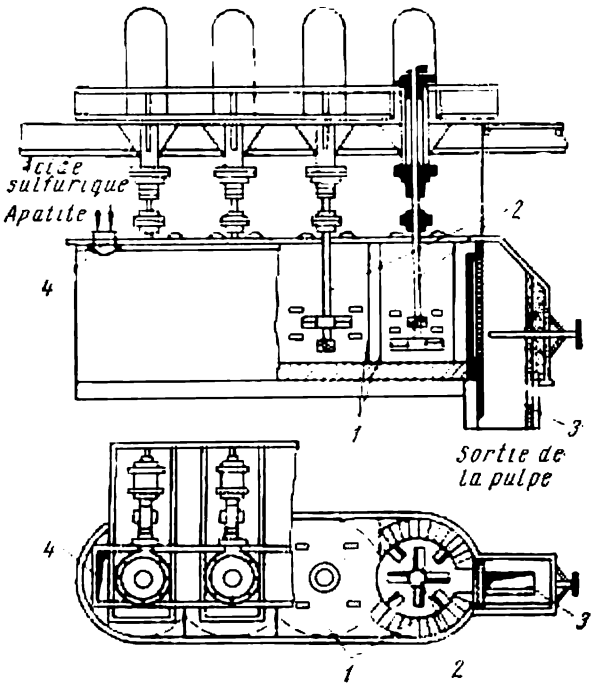


Fig. 89. Malaxeur à chambres à travail continu : *1* — chambres communicantes ; *2* — agitateurs ; *3* — boîte de déversement ; *4* — orifice d'entrée

revêtement en carreaux de diabase antiacide. Le cylindre *1* et son fond en béton armé *2* tournent lentement sur des supports à rouleaux *3* autour d'un tube creux fixe en fonte *4* passant par un presse-étoupe au fond de la chambre et destiné à décharger le superphosphate. Le couvercle en béton armé *5* de la chambre est rigidement fixé sur les supports *6*. Une cloison verticale *7* est fixée au couvercle qui sépare la zone d'alimentation de celle de décharge. Du mélangeur *9* par la trappe *8* aménagée dans le couvercle, la pulpe de superphosphate arrive continuellement dans la zone d'alimentation. Dans la zone

de décharge, près de la cloison verticale, se trouve la fraise *10* tournant en sens inverse de la rotation de la chambre. Celle-ci fait un tour en 1,5-2,5 h durant lequel la prise en masse et la maturation du superphosphate se produisent. Le superphosphate fini est découpé par les lames de la fraise et tombe à travers le tube creux *4* sur le convoyeur *11* qui le transmet au stockage.

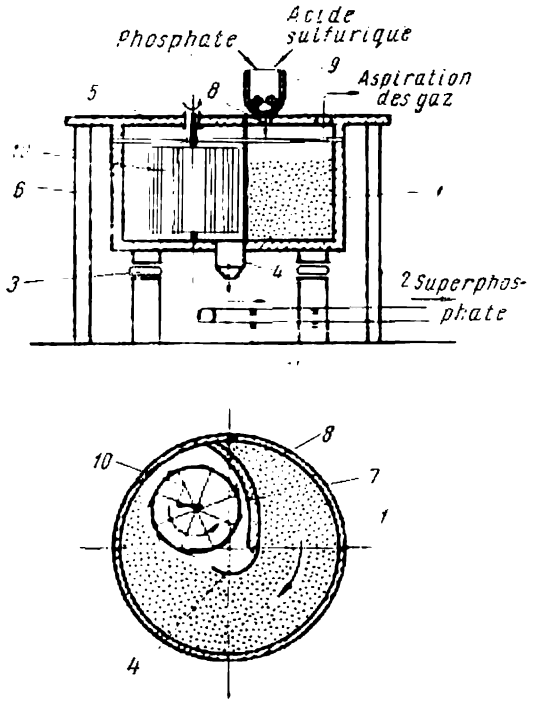


Fig. 90. Cave à travail continu: *1* — corps tournant; *2* — fond du cylindre; *3* — support à rouleaux; *4* — tube de déchargement fixe; *5* — couvercle fixe; *6* — support du couvercle; *7* — cloison fixe; *8* — trappe d'alimentation; *9* — mélangeur; *10* — fraise; *11* — convoyeur

Les vapeurs de fluor sont aspirées par le couvercle de la chambre vers une installation d'absorption où elles sont utilisées pour préparer des fluorures, par exemple, le fluorure de sodium utilisé en agriculture comme moyen de lutte contre les parasites des plantes et en tant que constituant du ciment antiacide.

Le rendement d'une cave de diamètre intérieur 7 m, de hauteur 2,5 m et faisant un tour en 1,5 h est près de 50 t/h.

Le stockage est non seulement une conservation, mais encore un stade technologique de fabrication, pendant lequel s'achève la maturation de superphosphate. Ce processus peut être accéléré en pulvérisant le superphosphate à l'aide d'épandeurs ou en le mélangeant à l'aide de grues à grappin ou d'excavateurs.

Pendant le stockage le superphosphate est mélangé avec des substances neutralisantes ou ammonifié.

L'efficacité de beaucoup d'engrais y compris celles des superphosphates est sensiblement augmentée en les utilisant sous forme de g r a n u l e s.

La g r a n u l a t i o n du superphosphate est effectuée, après addition de substances neutralisantes, dans un cylindre incliné rotatif appelé granulateur. Dans ce granulateur, superphosphate pulvérulent est humecté de l'eau injectée par des atomiseurs et forme des granules de dimensions variées. Les granules sont séchés dans un séchoir à tambour rotatif au moyen de gaz de combustion et dispersés en fractions. Les grosses particules sont broyées et retournent sur le tamis, tandis que la poussière est remise dans le cylindre de granulation. Le superphosphate granulé sec ne s'agglomère pas, ne se tasse pas; son humidité et sa teneur en fluor sont faibles, tandis que celle en P_2O_5 plus élevée. De plus, il est commode d'introduire des engrais granulés dans le sol en même temps que les semences à l'aide de semoirs et d'avoir ainsi une distribution plus régulière avec plus d'effet sur les récoltes.

L'inconvénient du superphosphate ordinaire est sa faible teneur en élément fertilisant — au plus 20 % P_2O_5. Des engrais phosphatés plus riches s'obtiennent en décomposant les phosphates naturels par l'acide phosphorique.

Fabrication de l'acide phosphorique d'extraction et du superphosphate double. Dans la fabrication du superphosphate double, des engrais composés et d'autres composés du phosphore, l'acide phosphorique constitue un produit de base. Il est obtenu soit par la méthode électrothermique (chapitre XIV), soit par extraction de H_3PO_4 des phosphates naturels à l'aide d'acides.

La fabrication de l'acide phosphorique d'e x t r a c t i o n se fait généralement par le procédé à l'acide sulfurique. Les phosphates naturels réduits en poudre sont attaqués par l'acide sulfurique en excès, ce qui donne de l'acide phosphorique et du gypse précipité contenant du phosphate non décomposé (phosphogypse).

En mélangeant l'acide sulfurique avec le phosphate on obtient une pulpe dans laquelle le rapport L : S est maintenu entre 2 : 1 et 3 : 1 par dilution de l'acide sulfurique avec une solution obtenue en mélangeant une partie de l'acide phosphorique de production avec les eaux de lavage du phosphogypse. Ainsi l'extraction est opérée à l'aide du mélange des acides phosphorique et sulfurique suivant l'équation totale:

$$Ca_5F(PO_4)_3 + 5H_2SO_4 + n\,H_3PO_4 + m\,H_2O = (n+3)H_3PO_4 + 5CaSO_4 \cdot m\,H_2O + HF.$$

La solution d'acide phosphorique obtenue après filtration du phosphogypse contient des impuretés provenant des phosphates: silice, sulfates et phosphates de fer et d'aluminium.

Au cours de l'extraction on cherchera à obtenir une concentration en acide la plus élevée possible, des cristaux de phosphogypse de grande dimension facilement filtrables, ainsi qu'une grande vitesse d'extraction. Les cristaux de grande dimension se forment vers 70-80 °C en présence d'un acide sulfurique peu concentré. Afin d'obtenir un acide phosphorique plus concentré et d'accélérer le processus on utilisera l'acide sulfurique des tours à 75 % (parfois même l'huile de vitriol) avec une haute température au départ. Un brassage énergique du mélange augmentera également la vitesse d'extraction. Le processus est réalisé d'une façon continue dans une batterie de réacteurs munis chacun d'un agitateur; les extracteurs sont disposés en cascade et communiquent entre eux par déversoirs. On recueille le phosphogypse sur des filtres à vide à tambour à fonctionnement continu et on lave plusieurs fois à l'eau ainsi qu'avec des solutions diluées de restitution. Le phosphogypse contenant une certaine quantité de phosphore peut être utilisé comme engrais indirect pour améliorer la structure du sol, comme engrais direct pour certaines cultures et enfin comme matériau de construction.

L'acide phosphorique d'extraction ne contient guère plus de 36 % H_3PO_4. Pour pouvoir être utilisé à la fabrication du superphosphate double sa teneur en H_3PO_4 doit être augmentée par évaporation jusqu'à 50-75 %.

La concentration de l'acide phosphorique est rendue difficile par le fait, d'une part, de son action corrosive sur les appareils et, d'autre part, par le dépôt sur les parties chauffantes de sulfate de calcium et d'autres impuretés. C'est pourquoi on emploie de préférence des concentreurs à barbotage à tambour dans lesquels l'acide phosphorique à concentrer, comme dans le cas de la concentration de l'acide sulfurique (fig. 68), est chauffé par contact direct avec les gaz de combustion.

Le superphosphate double est obtenu par décomposition des phosphates naturels par l'acide phosphorique à 70-75 % H_3PO_4:

$$Ca_5F(PO_4)_3 + 7H_3PO_4 + 5H_2O = 5[Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O] + HF + Q.$$

A la différence du superphosphate ordinaire, le superphosphate double est constitué essentiellement de phosphate monocalcique et est un engrais concentré recelant 40 à 50 % de P_2O_5, c'est-à-dire 2 à 3 fois plus que le superphosphate ordinaire.

L'appareillage pour la fabrication du superphosphate double est identique à celui utilisé pour le superphosphate ordinaire: différents types de malaxeurs pour préparer le mélange d'acide phosphorique avec les phosphates naturels, les caves à fonctionnement continu. Parfois la prise en masse de la pulpe après sa sortie du malaxeur se

fait sur le transporteur à courroie transmettant le produit fini au stockage. Dans les procédés n'utilisant pas de caves la pulpe après sa sortie des malaxeurs passe directement dans le granulateur et le four de séchage; dans ce cas le produit obtenu n'exige pas de maturation ultérieure.

La décomposition par l'acide sulfurique des phosphates naturels ne donne en somme que des engrais simples. Tandis qu'en utilisant de l'acide nitrique on aura une solution contenant du calcium, de l'azote et du phosphore, qui une fois concentrée, servira de base à la fabrication d'engrais composés, entre autres, de la nitrophospotasse après adjonction des sels potassiques.

Les phosphates naturels peuvent encore être traités à haute température soit par frittage avec des alcalis (soude), soit par fusion avec du quartzite, de silicates de magnésium ou d'alumosilicates alcalins. Sous l'influence des hautes températures en présence d'additifs l'apatite perd sa structure cristalline et forme des phosphates complexes (tableau 13) directement assimilables par les plantes.

Les produits du frittage des phosphates avec des alcalis sont désignés sous le nom de thermophosphates, tandis que ceux résultant de la fusion avec des additifs silicatés — des phosphates fusés.

Les thermophosphates et les phosphates fusés contiennent le phosphore à l'état soluble dans l'acide citrique, donc directement assimilable par les plantes; ce sont des engrais bon marchés surtout pour les terres acides. En outre ils ne sont pas hygroscopiques, ne se tassent pas et ont une teneur en P_2O_5 de 20 à 35%. Leur préparation est fort simple; elle consiste à fritter vers 1100 — 1200°C le mélange de phosphates et de soude, et de broyer ensuite la fritte obtenue.

Un engrais très voisin par sa composition et ses propriétés des phosphates fusés, est la scorie Thomas qui constitue un déchet de préparation de l'acier à partir de la fonte à haute teneur en phosphore. La scorie Thomas contient de 40 à 50 % de CaO et jusqu'à 20 % de P_2O_5 sous la forme assimilable par les plantes.

5. Engrais azotés

La plupart des engrais azotés sont obtenus par synthèse en neutralisant les acides par des alcalis. La matière première est constituée par les acides sulfurique et nitrique, l'anhydride carbonique, l'ammoniac liquide ou gazeux, la chaux hydratée, etc... Dans les engrais azotés l'azote se trouve soit à l'état de cation NH_4^+ ou en forme ammoniacale, soit à l'état d'anion NO_3^- ou en forme nitrique; parfois un engrais peut contenir à la fois l'azote sous ses deux formes: ammoniacale et nitrique. Tous les sels ammoniacaux ou nitriques sont

solubles dans l'eau et facilement assimilables par les plantes, mais sont, par contre, souvent entraînés dans le sol par les eaux de pluie ou d'irrigation.

Fabrication de nitrate d'ammonium. Le nitrate d'ammonium étant un engrais pur, sans substances inertes, et recelant 35 % d'azote sous forme nitrique et ammoniacale, est utilisé avec succès sur toutes les terres et pour toutes les cultures. Toutefois cet engrais est doué de propriétés physiques assez facheuses: par suite de son hygroscopicité élevée et de sa grande solubilité dans l'eau ses cristaux à l'air deviennent vite déliquescents et se tassent en gros morceaux. En outre, pendant le stockage sous l'influence de changements de température les cristaux du nitrate peuvent passer d'un système de cristallisation en un autre, ce qui favorise également leur tassement. Afin de réduire cet inconvénient, le nitrate d'ammonium est soit saupoudré de substances inertes très fines, peu hygroscopiques telles que la poudre de chaux, de phosphorite ou d'os, de gypse, de kaolin, soit transformé en granulés après addition de nitrates de calcium et de magnésium ou de phosphate de calcium. Aujourd'hui le nitrate d'ammonium utilisé comme engrais est préparé uniquement sous forme de granulés.

Le nitrate d'ammonium est également utilisé dans la préparation d'explosifs — les ammonites (mélange de nitrate d'ammonium pulvérulent avec des produits organiques nitrés), les ammonals (mélange d'ammonite et d'aluminium en poudre). Par suite de son inflammabilité et explosibilité, la fabrication et l'utilisation du nitrate d'ammonium en tant qu'engrais sont rendues assez dangereuses.

La fabrication du nitrate d'ammonium est concentrée dans les usines produisant l'ammoniac synthétique et l'acide nitrique. On part de l'acide nitrique faible qui est neutralisé par l'ammoniac gazeux:

$$NH_3 + HNO_3 = NH_4NO_3 + 148{,}6 \text{ kJ}.$$

C'est un processus de chimisorption au cours duquel l'absorption du gaz par le liquide s'accompagne d'une réaction chimique rapide, se faisant par diffusion et étant fort exothermique. La chaleur de neutralisation est utilisée pour évaporer l'eau des solutions de nitrate d'ammonium. D'après les courbes de la figure 91, nous voyons qu'en utilisant un acide nitrique assez concentré et en réchauffant au préalable les produits réagissants on peut obtenir directement une masse fondue de nitrate d'ammonium (avec une teneur en NH_4NO_3 supérieure à 95-96 %) sans avoir besoin de l'évaporation.

Actuellement le schéma de fabrication le plus utilisé comprend l'évaporation partielle de la solution au compte de la chaleur de neutralisation (fig. 92). La plus grande partie de l'eau de la solution est évaporée dans un neutralisateur (utilisateur des calories de réaction). Le neutralisateur (fig. 92) est un cylindre creux *1* en acier inoxydable à l'intérieur duquel se trouve un deuxième cylindre *2*.

Un flux continu d'ammoniac gazeux et d'acide nitrique tombant en pluie à travers un répartiteur *3* est amené dans le cylindre *2*. Le déplacement des deux fluides à l'intérieur de l'appareil se fait ainsi en courant parallèle. La neutralisation a lieu à l'intérieur du cylindre central, tandis que dans l'espace annulaire limité par les parois des deux cylindres s'effectue l'évaporation. La solution de nitrate d'ammonium formée s'écoule par le haut du cylindre intérieur *2* dans l'espace annulaire où l'eau est évaporée aux dépens de l'échange de chaleur entre les parties neutralisante et évaporatoire de l'appareil. La chaleur de la réaction doit être évacuée non seulement pour l'évaporation de la solution, mais également pour éviter une surchauffe et une décomposition aussi bien de l'acide nitrique que du nitrate d'ammonium.

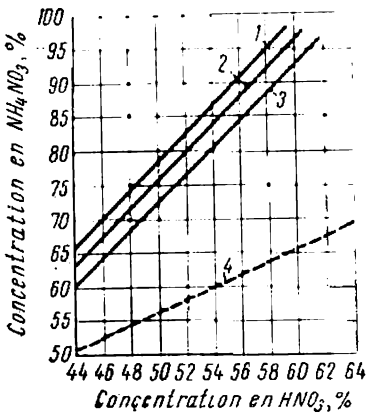


Fig. 91. Concentration des solutions NH_4NO_3 en fonction de la concentration de l'acide nitrique: *1*, *2*, *3* — évaporation de l'eau de la solution au compte des calories de neutralisation; *4* — sans utilisation des calories de neutralisation. Températures de l'acide nitrique et de l'ammoniac arrivant dans le neutralisateur sont respectivement: pour la courbe *1* — 70 °C, la courbe *2* — 50 °C, la courbe *3* — 20 °C

La vapeur issue de l'évaporation de la solution est évacuée du neutralisateur et utilisée comme agent de chauffe. La solution de nitrate d'ammonium de 60 à 80 % NH_4NO_3 (selon la concentration de l'acide nitrique employé) passe par une fermeture hydraulique *4* d'abord dans l'appareil de postneutralisation — la cuve *5* munie de bras mélangeur, ensuite dans une série d'évaporateurs à vide *6*. La cuve *5* sert à neutraliser par l'ammoniac la solution faiblement acide qui y entre; en outre, dans ce même appareil on introduit des additifs pour réduire le tassement de l'engrais. L'évaporation est réalisée en plusieurs stades en utilisant en tant qu'agent de chauffe la vapeur issue du neutralisateur, la vapeur secondaire d'évaporation ainsi que la vapeur saturée fraîche. Dans les évaporateurs à vide la solution est concentrée à 98-99 % NH_4NO_3, c'est-à-dire qu'une masse fondue de nitrate d'ammonium se forme qui passe sur un séparateur *7* puis dans le granulateur *8*. La granulation est obtenue par pulvérisation de la masse fondue dans une tour creuse en béton armé de 30 à 35 m de hauteur. La pulvérisation consiste dans l'amenée de la masse fondue sur un cône perforé ou sur un disque horizontal, rotatif. Les gouttelettes liquides tombant à l'intérieur de la tour se congèlent en granulés dans un courant d'air froid aspiré par des ventilateurs à contre-courant de la masse fondue et arrivent sur un transporteur *9* qui les transmet au séchage, puis à l'emballage.

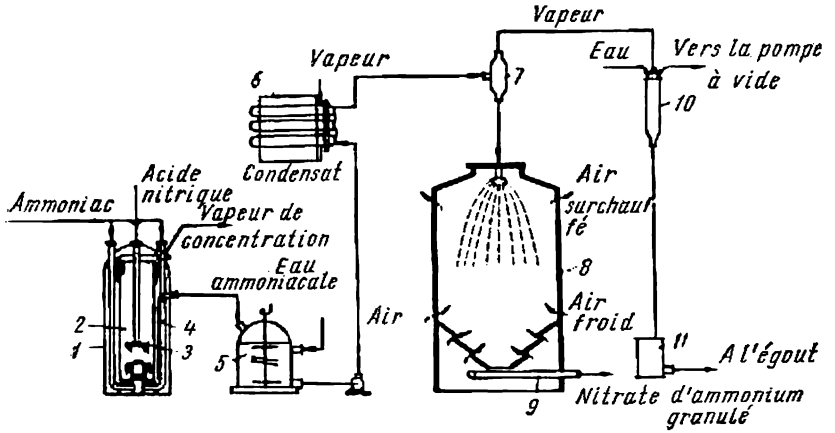


Fig. 92. Schéma de fabrication du nitrate d'ammonium par évaporation de la solution: *1* — neutralisateur; *2* — cylindre intérieur; *3* — dispositif répartiteur de l'acide nitrique; *4* — fermeture hydraulique; *5* — appareil de post-neutralisation; *6* — évaporateur à vide; *7* — séparateur; *8* — granulateur; *9* — transporteur; *10* — condenseur barométrique; *11* — caisse barométrique

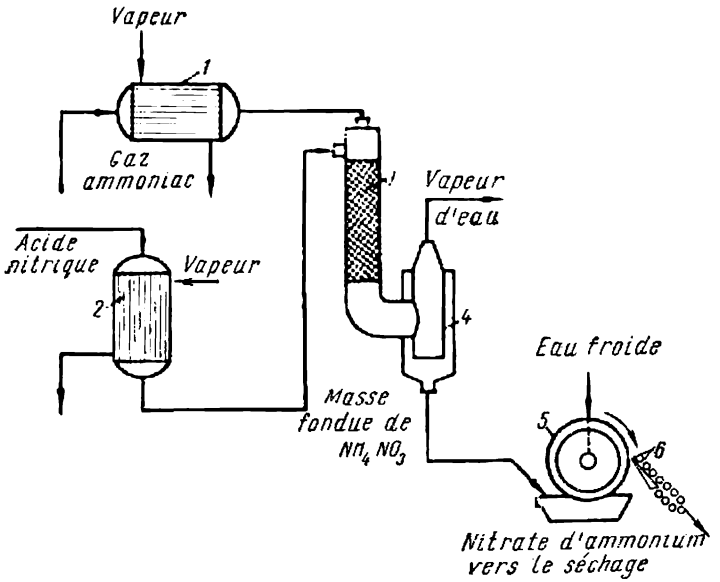


Fig. 93. Schéma de fabrication du nitrate d'ammonium. Procédé sans évaporation de la solution: *1* — réchauffeur d'ammoniac; *2* — réchauffeur d'acide nitrique; *3* — réacteur; *4* — séparateur; *5* — cristallisoir à tambour; *6* — racloir

Certaines usines fabriquent le nitrate d'ammonium sous forme de formations cristallines — paillettes; dans ce cas la cristallisation des masses fondues est opérée à la surface d'un tambour rotatif refroidi intérieurement par une circulation d'eau froide (fig. 93).

Le procédé de fabrication du nitrate d'ammonium en un seul stade sans évaporation de la solution est basé sur la réaction rapide qui se passe à l'intérieur d'un réacteur, sous une pression de 4 atm entre l'ammoniac et l'acide nitrique à 60 %, l'un et l'autre de ces corps étant préchauffés sur un échangeur de chaleur. L'émulsion de vapeur et de liquide sortant du réacteur est ensuite séparée dans un séparateur, et la masse fondue à 97-98 % NH_4NO_3 est envoyée dans un granulateur. Le schéma de ce procédé de fabrication est représenté sur la figure 93.

Afin d'améliorer les propriétés physiques du nitrate d'ammonium on le prépare surtout à base d'engrais composés ou mixtes. En mélangeant le nitrate d'ammonium avec le calcaire et le sulfate d'ammonium, on obtient respectivement du nitrate d'ammonium et de chaux et du sulfate-nitrate d'ammonium. Par fusion du NH_4NO_3 avec des sels de phosphore et de potassium on obtient un engrais ternaire la nitrophospotasse.

Par dissolution du nitrate d'ammonium dans l'ammoniac liquide ou dans la solution ammoniacale on prépare des engrais liquides.

Sulfate d'ammonium. C'est un engrais moins riche que le nitrate d'ammonium, contenant seulement de 20 à 21 % d'azote, à réaction acide et nécessitant, par conséquent, pour neutraliser l'action de l'ion SO_4^{--} un chaulage des terres sur lesquelles il sera employé. Par contre ses propriétés physiques sont meilleures que celles du nitrate d'ammonium: il n'est pas inflammable, non hygroscopique, ne se tasse pas.

Dans beaucoup de pays le sulfate d'ammonium est fabriqué surtout à partir de l'ammoniac contenu dans les gaz de cokerie, car il est plus économique de réserver l'ammoniac synthétique pour le traitement en engrais plus concentrés exempt de ballast — tels que le nitrate d'ammonium et l'urée.

Le sulfate d'ammonium est obtenu en neutralisant le gaz ammoniac par l'acide sulfurique:

$$2NH_3 + H_2SO_4 = (NH_4)_2SO_4 + 280 \text{ kJ}.$$

A cet effet, le gaz de cokerie après refroidissement et séparation du goudron et des eaux sus-résineuses est envoyé dans des saturateurs. Ce sont des réacteurs cylindriques à fond conique et à tuyau de barbotage par lequel le gaz est amené sous le niveau du liquide constitué par les eaux-mères de restitution (après séparation des cristaux $(NH_4)_2SO_4$) mélangées avec l'acide sulfurique.

Carbamide (urée). C'est le plus riche des engrais azotés contenant jusqu'à 46 % d'azote et le carbone, facilement assimilables par les plantes. Le carbamide est également distribué aux animaux comme

condiment. Dans l'industrie il constitue la matière de base pour la fabrication des matières plastiques (aminoplastes).

Le carbamide est obtenu à partir de l'ammoniac et du gaz carbonique par réaction hétérogène entre phase gazeuse et phase liquide se faisant cinétiquement. Pour accélérer la vitesse de la réaction et augmenter le rendement, la réaction doit être menée aux hautes températures et sous pression élevée. La réaction se fait en 2 phases: dans la première, sous pression élevée, il y a réaction de synthèse proprement dite et formation du carbamate d'ammonium:

$$2NH_3 + CO_2 \rightleftarrows NH_2COONH_4 + 159{,}1 \text{ kJ}. \qquad (a)$$

Dans la seconde phase le carbamate est déshydraté en donnant le carbamide:

$$NH_2COONH_4 \rightleftarrows (NH_2)_2CO + H_2O - 285 \text{ kJ}. \qquad (b)$$

Le rendement d'équilibre et la vitesse de formation du carbamate d'ammonium suivant la réaction (a) augmentent avec la pression. A 150 °C et sous une pression de 100 atm, la réaction (a) est très rapide. Quant à la réaction (b), à mesure que la température s'élève son équilibre se déplace dans le sens de formation du carbamide. Toutefois l'accroissement de la température est limité par la corrosion de l'appareillage.

Le rendement en carbamide croît avec la concentration des corps réagissants et l'augmentation de NH_3 en excès qui empêche la formation de produits secondaires.

Dans l'industrie la synthèse du carbamide est réalisée à la température comprise entre 180 et 200 °C et sous une pression de 180-200 atm en utilisant des corps réagissants purs: l'acide carbonique à 100 % et l'ammoniac liquide pris en excès par rapport à la quantité théorique. Dans ces conditions le rendement en carbamide (exprimé en CO_2) est de 60 à 70 % et la masse fondue résultant de la déshydratation du carbamate contient $\sim$ 35 % de carbamide. L'avantage économique de la fabrication du carbamide et son prix de revient dépendent du taux d'utilisation des corps en présence non transformés (ammoniac et acide carbonique).

Le schéma de fabrication simplifié du carbamide est le suivant (fig. 94.) La synthèse est réalisée dans la colonne *3* en acier allié. Le cylindre intérieur *4* doit protéger le corps de haute pression contre l'agressivité du milieu réactif.

L'ammoniac liquide, envoyé à l'aide de la pompe *1* dans l'espace annulaire entre le corps et le cylindre intérieur, baigne le corps en le préservant contre l'action agressive des corps réagissants et réagit avec l'acide carbonique arrivant à l'intérieur du cylindre *4* par le bas. La solution de carbamide est évacuée par la partie supérieure de la colonne après avoir été détendue à la pression atmosphérique et passe dans la colonne de distillation *5* où elle est débarrassée par distillation de l'ammoniac en excès et des produits de décomposition

des sels ammoniacaux de carbone. Ensuite la solution de carbamide est concentrée dans l'évaporateur *6*, cristallisée ou granulée dans le granulateur *8*.

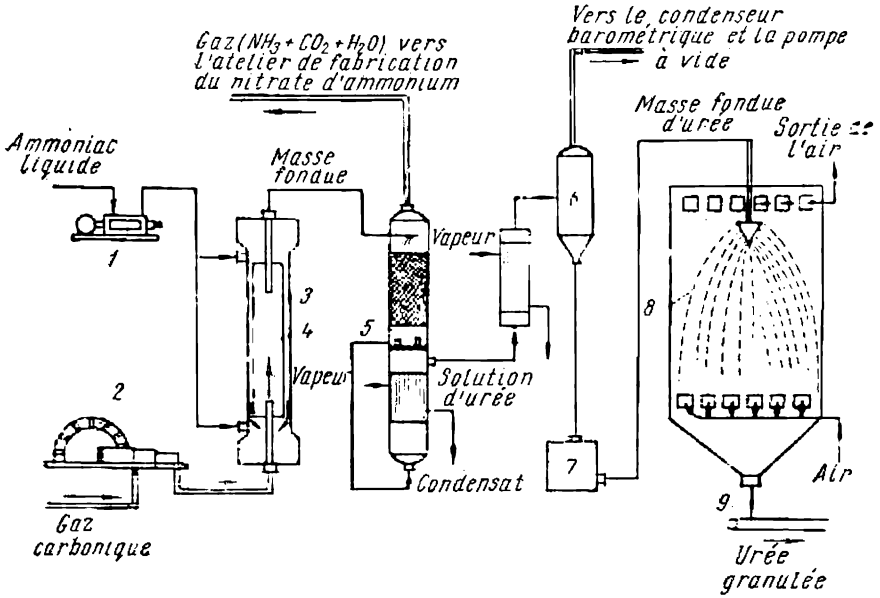


Fig. 94. Schéma de fabrication du carbamide: *1* — pompe; *2* — compresseur; *3* — colonne de synthèse; *4* — caisse réactionnelle; *5* — colonne de distillation; *6* — évaporateur; *7* — collecteur de masse fondue; *8* — granulateur; *9* — transporteur

Les gaz de distillation sont régénérés. Les procédés de fabrication du carbamide diffèrent entre eux par les méthodes de séparation et de régénération de ces gaz: leur utilisation dans la préparation du nitrate d'ammonium; la séparation par absorption sélective des gaz CO_2 ou NH_3 sur divers absorbants et leur retour dans le circuit; l'absorption de NH_3 et CO_2 de la phase gazeuse par une huile minérale inerte avec la formation d'une suspension de carbamate d'ammonium dans l'huile qui est renvoyée dans la colonne de synthèse.

6. Engrais potassiques

Les engrais potassiques sont obtenus essentiellement des sels naturels de potassium contenus dans les minerais de sylvinite (KCl·NaCl) et de carnallite ($KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$), ou obtenus des saumures naturelles.

La sylvinite est utilisée comme engrais après une mouture préalable, soit pour la préparation du chlorure de potassium qui, à son

tour, est employé en tant qu'engrais individuel ou en tant que produit de base pour la fabrication des engrais composés ou des mélanges d'engrais.

La préparation du chlorure de potassium à partir de la sylvinite est basée sur la différence des coefficients de solubilité en fonction de la température des chlorures de potassium et de sodium. D'après

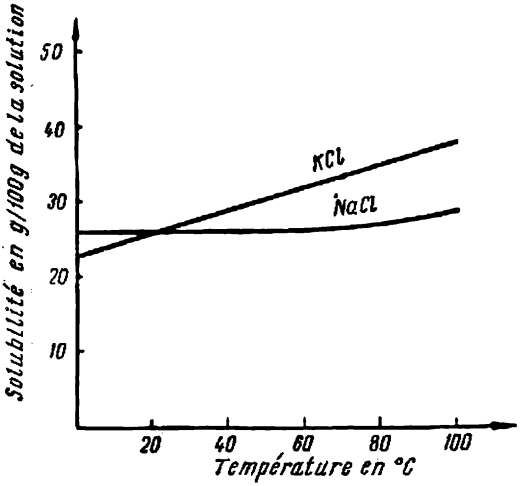


Fig. 95. Solubilité des chlorures de potassium et de sodium en fonction de la température

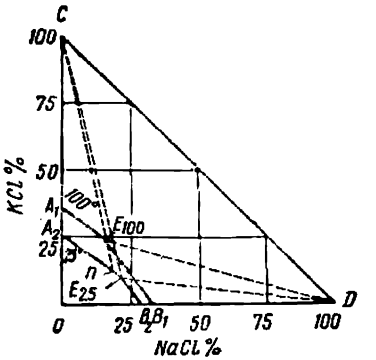


Fig. 96. Solubilité du système KCl-NaCl-H_2O à 25 et à 100 °C

le diagramme de solubilité du système KCl — NaCl — H_2O (fig. 95 et 96) nous voyons qu'il sera possible de séparer ces 2 sels par dissolution du KCl à température élevée, suivie de sa cristallisation au cours du refroidissement de la solution. Les points E (fig. 96) des isothermes de 25 °C (ligne $A_2E_{25}B_2$) et de 100 °C (ligne $A_1E_{100}B_1$) correspondent à une solution saturée simultanément en 2 sels (points eutoniques); tandis que les lignes B_2E_{25} et B_1E_{100} correspondent aux solutions saturées de NaCl, et les lignes A_2E_{25} et A_1E_{100} aux solutions saturées de KCl.

La zone de cristallisation de KCl se trouvera dans le triangle $A_2E_{25}C$, tandis que celle de NaCl dans le triangle $B_2E_{25}D$. En comparant ces isothermes, nous voyons qu'en abaissant la température la teneur de NaCl dans la solution eutonique augmente. Par conséquent, le point figuratif E_{100}, du système correspondant à la composition eutonique, se déplacera au cours du refroidissement de 100 jusqu'à 25 °C le long de la ligne de cristallisation Cn du point E_{100} au point n, c'est-à-dire se trouvera dans la zone de cristallisation de KCl. En refroidissant donc la solution de 100 à 25 °C, on fera cristalliser seulement KCl. Si, après avoir éliminé le précipité de KCl on élève à nouveau la température jusqu'à 100 °C, on aura une

solution non saturée en KCl, mais saturée en NaCl. On voit donc qu'en traitant la sylvinite par une telle solution à chaud, KCl passe seul en solution, et après élimination du précipité de NaCl non dissous et refroidissement de la solution eutonique E_{100} ainsi obtenue on fera de même cristalliser uniquement KCl.

D'après les deux diagrammes de solubilité (fig. 95 et 96) le schéma de préparation de KCl à partir de la sylvinite comprendra les opérations suivantes:

1) Lixiviation du KCl vers 105-115 °C par l'eau mère après la cristallisation de KCl; KCl passe à peu près seul en solution, tandis que NaCl demeure en phase solide.

2) Décantation de la lessive chaude du résidu solide NaCl et du stérile.

3) Refroidissement de la lessive saturée en NaCl et KCl de 115 à 25 °C, KCl cristallise, tandis que NaCl reste presque entièrement en solution.

4) Séparation des cristaux KCl de la solution mère saturée en NaCl et KCl à 25 °C; séchage des cristaux.

5) Réchauffage de la solution mère jusqu'à 115 °C et lixiviation par de nouvelles portions de sylvinite.

La principale opération de lixiviation à chaud du KCl à partir de la sylvinite s'effectue dans des dissolveurs hélicoïdaux chauffés soit à la vapeur directe, soit à l'aide de réchauffeurs tubulaires internes, la sylvinite et la lessive mère se mouvant à contre-courant l'une par rapport à l'autre. La cristallisation du chlorure de potassium se fait dans des cristallisoirs à vide continus.

On peut obtenir KCl également par flottation de la sylvinite au sein d'une solution saline saturée. Pour augmenter le taux d'extraction du KCl, le procédé de flottation est combiné avec des méthodes de dissolution et de cristallisation isolée des sels.

7. Tendances du développement de l'industrie des engrais minéraux

Le traitement des phosphates par l'acide nitrique présente un grand intérêt, car il permet d'obtenir non seulement des engrais simples, mais également des engrais composés, comme, par exemple, la nitrophospotasse contenant à la fois du phosphore, de l'azote et du potassium.

L'industrie des engrais potassiques se trouve devant un certain nombre de problèmes: perfectionnement des méthodes d'extraction du chlorure de potassium de la sylvinite et de la carnallite par le procédé de flottation; préparation d'un chlorure de potassium qui ne se tasse pas; développement de la fabrication des engrais potassiques ne renfermant pas de chlore (nitrate et phosphate de potassium).

A l'heure actuelle on cherche à mettre au point des procédés de fabrication des engrais complexes (engrais composés et mélanges d'engrais) avec des teneurs en éléments fertilisants prédéterminées telles

que l'exige l'agriculture. C'est ainsi, par exemple, que la pratique agricole demande que dans les engrais complexes le rapport $N:P_2O_5$ soit compris entre 1 : 1,5 et 1 : 2, tandis que le rapport $N : P_2O_5 : K_2O$ soit égal à 1 : 2 : 1.

Un autre important problème qui préoccupe l'industrie des engrais est l'application des acquisitions des sciences biologiques pour intensifier l'alimentation des plantes: assimilation de l'azote, du gaz carbonique et des substances fertilisantes du sol; recherche de nouvelles formes efficaces d'engrais, en particulier d'engrais azotés et complexes à longue durée d'action (à base de polymères du carbamide); préparation d'engrais concentrée à haute teneur en éléments fertilisants (métaphosphates de potassium et d'ammonium, phosphate double de magnésium et d'ammonium); de compositions complexes renfermant à la fois engrais, pesticides et autres produits biologiques actifs.

Toutes les tendances du développement de la technique chimique que nous avons examinées au chapitre I (utilisation de nouveaux processus intenses et d'appareils, mécanisation et automation des procédés de fabrication, remplacement des processus périodiques par processus continus) sont inhérentes à l'industrie des engrais minéraux.

8. Soude

Les alcalis sodiques, appelés dans l'industrie produits sodés, sont préparés et utilisés en quantités considérables. Parmi ces produits signalons la soude calcinée ou carbonate de sodium Na_2CO_3, le bicarbonate de sodium ou sel de Vichy $NaHCO_3$, la soude cristalline $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$, la soude lourde $Na_2CO_3 \cdot H_2O$ et enfin la soude caustique NaOH.

Mais c'est surtout la soude calcinée qui est la plus préparée et consommée constituant en même temps produit de base pour la préparation d'un grand nombre de substances chimiques.

Le carbonate de sodium est une poudre blanche, cristalline, de densité 2,53 g/cm^3 avec une température de fusion de 853 °C et une densité apparente de 0,5 t/m^3. Les solutions aqueuses de soude ont une réaction fortement alcaline par suite de l'hydrolyse de Na_2CO_3.

Les utilisations du carbonate de sodium sont très variées: en chimie minérale — pour la préparation des autres produits sodés et de certains sels, en métallurgie — dans l'industrie du verre (pour la purification des produits de pétrole), dans l'industrie de la cellulose et du papier, des couleurs et vernis du cuir, dans l'industrie textile.

Les principaux consommateurs de la soude caustique, qui est une base plus forte, sont les industries de l'aluminium, du pétrole, de la cellulose et du papier, du savon, des colorants et vernis, de la soie artificielle et l'industrie de la synthèse organique.

Procédé à l'ammoniac. Ce procédé est le seul utilisé industriellement pour la préparation de la soude. Son principe fut mis au point à la fin du XIXe siècle par l'ingénieur belge Solvay.

Les matières premières intervenant dans sa fabrication sont : le carbonate de chaux ou la craie, le chlorure de sodium sous forme de solution aqueuse et l'ammoniac.

L'équation chimique globale de la réaction est la suivante :

$$NaCl + NH_3 + CO_2 + H_2O \rightleftarrows NaHCO_3 + NH_4Cl. \quad (a)$$

Elle a plusieurs stades s'accomplissant au cours de la saturation successive de la solution de NaCl par l'ammoniac (ammonisation) et le gaz carbonique (carbonatation.) Ces stades peuvent être représentés par les réactions de monocarbonatation :

$$2NH_3 + CO_2 + H_2O = (NH_4)_2CO_3, \quad (b)$$

de bicarbonatation :

$$(NH_4)_2CO_3 + CO_2 + H_2O = 2NH_4HCO_3 \quad (c)$$

et de décomposition par échange d'ions :

$$NH_4HCO_3 + NaCl \rightleftarrows NaHCO_3 + NH_4Cl. \quad (d)$$

L'ammonisation de la saumure est nécessaire pour y introduire le gaz carbonique qui n'est pas soluble dans la solution saturée de NaCl. L'absorption ultérieure de CO_2 par la saumure ammonifiée est obtenue par suite de l'interaction chimique avec l'ammoniac dissous (chimisorption).

La réaction (d) est le stade principal du processus, et le rendement en bicarbonate dépend des conditions de l'équilibre.

Le bicarbonate de sodium étant le moins soluble se précipite, ensuite il est égoutté sur un filtre et calciné. On obtient ainsi des produits finis, la soude calcinée et le gaz carbonique qui sera utilisé, pour la carbonatation :

$$2NaHCO_3 = Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O. \quad (e)$$

Par conséquent, le gaz carbonique employé dans la réaction est régénéré. Les pertes en CO_2 sont compensées par le gaz carbonique provenant de la calcination du carbonate de chaux :

$$CaCO_3 = CaO + CO_2 - 177{,}9 \text{ kJ}. \quad (f)$$

La chaux obtenue est utilisée pour la préparation du lait de chaux :

$$CaO + H_2O = Ca(OH)_2 \quad (g)$$

nécessaire à la régénération de l'ammoniac des eaux mères (eaux de filtration) du bicarbonate. La régénération de l'ammoniac se fait par distillation des eaux mères mélangées à du lait de chaux :

$$2NH_4Cl + Ca(OH)_2 = CaCl_2 + 2NH_3 + H_2O. \quad (h)$$

L'ammoniac régénéré sert pour ammoniser la saumure, tandis que la solution de chlorure de calcium formée constitue un sous-produit de l'industrie de la soude.

Dans les usines fabriquant la soude celle-ci est obtenue principalement dans les deux ateliers suivants: atelier de la soude calcinée et atelier des fours à chaux desservant en même temps d'autres fabrications que la soude.

Atelier des fours à chaux. Cet atelier existe non seulement dans les usines fabriquant la soude, mais également dans beaucoup d'autres usines qui se servent de la chaux et du gaz carbonique en tant que matière première. C'est le cas, par exemple, des usines produisant le chlorure de chaux, le nitrate de calcium, le carbure de calcium, des matériaux de construction, etc...

La réaction de dissociation du carbonate de chaux (f) est réversible et endothermique. La chaleur nécessaire pour cette réaction est fournie par la combustion du charbon introduit dans le four en même temps que le calcaire.

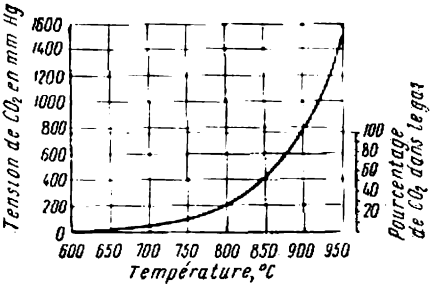


Fig. 97. Tension du CO_2 en fonction de la température pendant la dissociation du carbonate de chaux

L'état d'équilibre et la vitesse de dissociation dépendent essentiellement de la température. Ainsi à une température de 898 °C la pression d'équilibre du gaz carbonique (tension de dissociation), qui détermine la constante d'équilibre du processus, sera de 1 atm (fig. 97). Il sera possible d'accélérer la dissociation en augmentant la température et en diminuant la dimension des morceaux du calcaire et du charbon jusqu'à une grosseur optima. Cependant une réduction trop poussée de la dimension de ces corps augmentera la résistance hydraulique du mélange et favorisera son frittage. De même une élévation de la température au delà de 1200 °C amènera la formation de silicates et de ferrites de calcium facilement fusibles et l'agglomération du mélange en gros morceaux, perturbant ainsi la marche normale du four.

La calcination du calcaire se fait dans des fours à cuve à soufflage d'air à une température dans la zone de cuisson voisine de 1100-1200 °C avec des dimensions des morceaux de calcaire comprises entre 40 et 120 mm et celles du charbon entre 40 et 80 mm.

La teneur en CO_2 du gaz de four ne dépasse guère 40 %, car le gaz carbonique pur issu de la décomposition du calcaire est dilué par le faible gaz formé au cours de la combustion du charbon dans le soufflage d'air. La quantité totale de gaz carbonique formé dans le four en même temps que la chaux et nécessaire à la régénération de l'ammoniac est supérieure à celle qu'il faut d'après le bilan de

matériaux pour compléter les pertes en CO_2 au cours de la fabrication de la soude. Par conséquent une partie des gaz de four peut être soit utilisée pour d'autres besoins, soit évacuée dans l'atmosphère. Le lait de chaux est obtenu par extinction de la chaux aussi bien à l'eau qu'avec des faibles solutions de restitution dans des tambours extincteurs rotatifs. Le lait de chaux est débarrassé dans un tambour perforé des grains de calcaire non cuit et d'autres impuretés grossières et ensuite des particules plus fines sur des classeurs ou sur des cyclones hydrauliques.

La teneur de $Ca(OH)_2$ dans la suspension varie de 270 à 308 g/l selon la qualité du calcaire et le régime de l'extinction.

Principes physico-chimiques de carbonatation de la solution ammoniaco-saline. Le principal stade dans la fabrication de la soude est la carbonatation de la saumure ammonifiée, au cours de laquelle, à la suite de réactions chimiques complexes, le bicarbonate de sodium se forme. La réaction de carbonatation détermine des échanges d'ions entre les substances dissoutes se trouvant en équilibre dynamique avec les molécules non dissociées de la phase solide précipitée ($NaHCO_3$) et le gaz.

Le début et la fin de la réaction de carbonatation, c'est-à-dire la précipitation du bicarbonate de sodium est traduit par la réaction suivante :

$$NaCl + NH_4HCO_3 \rightleftarrows NaHCO_3 + NH_4Cl \qquad (d)$$

L'équilibre de la réaction (d) et le rendement en $NaHCO_3$ sont fonction de la solubilité de ces sels, étudiée pour la première fois par P. P. Fédotiev.

Le diagramme carré (projection clinographique du diagramme spatial) de l'isotherme de 15 °C du système considéré est représenté sur la figure 98,*a*. Les points de solubilité de chacun des sels du système sont situés sur les sommets du carré, et les sels possédant un ion commun (par exemple, $NaHCO_3$ et NaCl ou NaCl et NH_4Cl) se trouvent dans les angles contigus du carré.

Les points eutoniques doubles I, II, III et IV correspondant aux solutions saturées par 2 sels sont situés sur les côtés du carré, tandis que les points triples P_1 et P_2 occupent une position à l'intérieur du carré. Au point P_1, la solution, contenant $NaHCO_3$, NH_4HCO_3 et NaCl se trouve en état d'équilibre avec les sels solides $NaHCO_3$, NH_4HCO_3 et NH_4Cl dont les zones de cristallisation se rencontrent en ce point. Au point P_2 la composition des phases liquide et solide de la solution saturée est identique (NaCl, NH_4Cl, $NaHCO_3$). Les lignes situées à l'intérieur du carré et joignant les points eutoniques correspondent au passage dans la phase solide à la fois de deux sels, ayant leurs zones de cristallisation contiguës. D'après la figure 98 nous voyons que dans ce système $NaHCO_3$ dont la zone de cristallisation (surface délimitée par les points I, IV, P_1, P_2, I) occupe plus des 2/3 de la surface du diagramme, est le moins soluble.

Les points figuratifs du diagramme carré ne reflètent que l'état des sels anhydres (c'est-à-dire l'extrait sec des solutions saturées), dont la concentration est exprimée en pourcentage ionique, autrement dit, dont la somme des 2 cations $Na^+ + NH_4^+$, égale à la somme des anions $Cl^- + HCO_3^-$ et exprimée en équivalent ion, atteint l'unité ou 100 %. Connaissant la composition ionique du système il est facile de déterminer sa composition saline qui sera exprimée en pour-cent de mole, car la quantité des moles de l'ensemble des sels du système est égale au nombre de cations ou d'anions (100 %). Pour déterminer sur le diagramme de la figure 98 la teneur en eau des solutions saturées, on y a tracé des i s o h y d r e s ou lignes correspondant à des solutions ayant une même teneur en eau. Les chiffres portés sur ces isohydres représentent la quantité d'eau en moles par 1 mole d'extrait sec de l'ensemble des sels.

Pratiquement, la carbonatation doit se faire dans des conditions telles que le rendement en $NaHCO_3$ précipité soit maximum et les pertes de produits de départ NaCl et NH_4HCO_3 minima. Les coefficients d'utilisation des produits de départ pour le sodium U_{Na} et l'ammonium U_{NH_4} (en %) sont donnés par les formules suivantes:

$$U_{Na} = \frac{[Cl^-] - [Na^+]}{[Cl^-]} \cdot 100; \qquad (109)$$

$$U_{NH_4} = \frac{[NH_4^+] - [HCO_3^-]}{[NH_4^+]} \cdot 100 \qquad (110)$$

où U_{Na} — taux de transformation de NaCl en précipité $NaHCO_3$; U_{NH_4} — taux de transformation de NH_4HCO_3 en précipité $NaHCO_3$; $[Cl^-]$, $[Na^+]$, $[NH_4^+]$, $[HCO_3^-]$ — concentrations des ions dans la solution mère après la carbonatation (au-dessus du précipité de $NaHCO_3$).

Les conditions sous lesquelles U_{Na} et U_{NH_4} sont maxima peuvent être déterminées d'après les diagrammes de solubilité.

Ainsi les points figuratifs de la solution de départ, à teneur en NaCl et NH_4HCO_3 voulue, sont situés sur la diagonale qui réunit les sommets du carré correspondant à ces sels. A la température de 15 et 30 °C (fig. 98,*b*) ces points se trouvent essentiellement dans la zone de cristallisation du bicarbonate de sodium. Lorsque $NaHCO_3$ est précipité, la composition de la solution varie le long du rayon de cristallisation de $NaHCO_3$ jusqu'à son intersection avec les courbes 1 — P_2, P_2 — P_1 ou P_1 — IV (selon le rapport initial entre NaCl et NH_4HCO_3).

Les valeurs de U_{Na} et U_{NH_4} dépendent essentiellement de la composition de la solution finale choisie sur ces courbes ainsi que de la température. Le tableau 14 représente la composition des solutions carbonatées, calculée à l'aide du diagramme de la figure 98,*a* et les valeurs U_{Na} et U_{NH_4} correspondantes.

On donne ci-après un exemple de calcul de la composition de la solution de départ et des coefficients d'utilisation pour une solution

Tableau 14

Valeurs de U_{NA} et U_{NH_4} correspondant à la composition d'équilibre des solutions carbonatées à 15 °C

Points de diagramme	Concentration des sels dans les solutions initiales en g par 1000 g d'eau		Concentration ionique des solutions finales en équivalent-gramme par 1000 g d'eau				U_{Na}, %	U_{NH_4}, %
	NaCl	NH_4HCO_3	HCO_3^-	Cl^-	Na^+	NH_4^+		
P_2	479	295	0,18	8,17	4,62	3,73	43,4	95,1
b	417	431	0,51	7,13	2,19	5,45	62,2	90,5
P_1	397	496	0,92	6,79	1,44	6,27	78,8	85,1
c	351	446	0,99	6,00	1,34	5,65	77,7	82,5
d	316	412	1,07	5,41	1,27	5,21	76,4	79,5
e	234	327	1,30	4,00	1,16	4,14	71,0	68,6

carbonatée de composition P_1 (pour une fraction molaire (FM) de cette solution).

L'équation de cristallisation isothermique sera:

$$x\,NaCl + y\,NH_4HCO_3 + z\,H_2O = u\,NaHCO_3 + I\,FM\ sol.\ P_1$$

Connaissant d'après le diagramme de la figure 98,*a* la composition de la solution P_1 qui contient en moles: Na^+ — 0,186; NH_4^+ — 0,184;

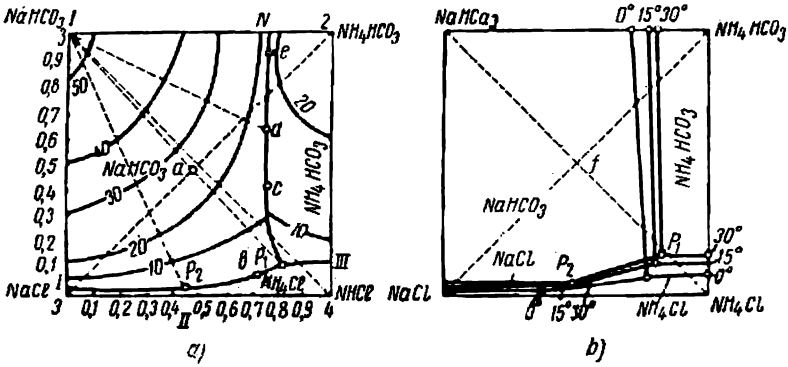


Fig. 98. Diagramme de solubilité du système $NaCl - NH_4HCO_3 - H_2O$: *a*) isotherme de 15° C; *b*) isotherme de 0, 15 et 30 °C

Cl^- — 0,88; HCO_3^- — 0,12 et H_2O — 7,2 moles par 1 mole d'extrait sec, on pourra établir les équations partielles pour $Na^+ - x = u + 0{,}186$; $Cl^- - x = 0{,}88$; $NH_4^+ - y = 0{,}814$; $HCO_3^- - y = u + 0{,}12$; $H_2O - z = 7{,}2$ et trouver la valeur de $u = x - 0{,}186 = 0{,}88 - 0{,}186 = 0{,}694$.

Par conséquent pour obtenir 1 FM de la solution P_1 et 0,694 mole du précipité $NaHCO_3$, il faut mélanger 0,88 mole NaCl, 0,814 mole NH_4HCO_3 et 7,2 mole H_2O. A 15 °C cette solution sera sursaturée *, puisque la solution saturée correspondant au point de départ (fig. 98) contient déjà 25 moles d'eau. D'une telle solution la cristallisation de $NaHCO_3$ va se poursuivre aussi longtemps que sa composition ne correspondra pas à la composition du point P_1. A ce moment le rapport entre les substances de départ sera:

$$\frac{NaCl}{NH_4HCO_3} = \frac{0,88}{0,814} = 1,08.$$

Et les coefficients d'utilisation pour la solution finale de composition P_1 seront:

$$U_{Na} = \frac{100\,(Cl^- - Na^+)}{Cl^-} = \frac{NaHCO_3 \text{ précip} \cdot 100}{NaCl} =$$

$$= \frac{100\,(0,88 - 0,186)}{0,88} = \frac{0,694 \cdot 100}{0,88} = 78,8\ \%$$

$$U_{NH_4} = \frac{100\,(NH_4^+ - HCO_3^-)}{NH_4^+} = \frac{NaHCO_3 \text{ précip} \cdot 100}{NH_3HCO_3} =$$

$$= \frac{(0,814 - 0,12) \cdot 100}{0,814} = \frac{0,694 \cdot 100}{0,814} = 85,1\ \%.$$

Il résulte de la figure 98 et du tableau 14, que la valeur de U_{Na} croît à mesure que l'on se rapproche du point P_1 et atteint son maximum en ce point, tandis que celle de U_{NH_4} croît en se rapprochant de P_2, où elle atteint également son maximum. Du point de vue théorique les meilleurs résultats sont atteints au voisinage de P_1, où à côté de la valeur maximale de U_{Na}, celle de U_{NH_4} est également éle-

Tableau 14-a

Points	Température, °C	Coefficients d'utilisation, en %	
		U_{Na}	U_{NH_4}
P_1	0	73,6	88,0
P_1	15	78,8	85,1
P_1	30	83,5	84,2
P_2	0	35,6	95,6
P_2	15	43,4	95,1
P_2	30	50,7	94,2

* En réalité, la saumure soumise à la carbonatation n'est jamais sursaturée, car dans les conditions industrielles il est impossible d'amener même la saumure de départ à la saturation par le sel de cuisine. En outre, la diminution de la température de la suspension (jusqu'à 20-25°) n'a lieu que dans la partie inférieure de la tour de carbonatation et ceci seulement à la fin de la cristallisation de $NaHCO_3$.

vée. Par conséquent, à la fin de la cristallisation à la température de 15 °C, le rendement théorique maximum de $NaHCO_3$ (calculé en NaCl) ne sera égal qu'à 78,8 %.

Dans le système considéré l'équilibre varie avec la température. Dans le tableau 14-a, on a représenté les valeurs de U_{Na} et U_{NH_4} pour les points P_1 et P_2 en fonction de la température.

Ainsi avec l'augmentation de la température U_{Na} croît, tandis que U_{NH_4} demeure presque inchangé. Le rendement théorique maximum en $NaHCO_3$ de 84 % est atteint à 32 °C (point P_1). Pour cette composition P_1, à la température de 32 °C, correspond le point f de la solution initiale (fig. 98) situé à l'intersection des diagonales du carré et répondant aux quantités équimoléculaires des corps initiaux NaCl et NH_4HCO_3.

Cependant, en pratique les rendements en $NaHCO_3$ sont toujours inférieurs aux rendements théoriques pour la bonne raison que la composition des solutions carbonatées, correspondant au point P_1 (tableaux 14 et fig. 98,*b*) n'est, dans les conditions industrielles, jamais atteinte.

En effet, dans les usines fabriquant la soude la carbonatation des saumures se fait sur des saumures non saturées en NaCl, de sorte que la teneur en NaCl des solutions carbonatées ne dépasse guère 270 g/l et celle en NH_3 90 g/l (teneur totale en ammoniac). Par conséquent le rendement en $NaHCO_3$ (exprimé en NaCl) variera entre 65 et 75 % selon la température, la richesse de la saumure en NaCl, en ammoniac et en gaz carbonique. On pourra toutefois augmenter U_{Na} en élevant la teneur de la saumure ammonifiée en NaCl et NH_3, en enrichissant en CO_2 le gaz utilisé pour la carbonation, en diminuant la température vers la fin du processus de la carbonatation, etc...

Un des principaux facteurs du rendement est le régime thermique de la tour de carbonatation. Dans la partie moyenne où se forment les cristaux de $NaHCO_3$ le refroidissement n'est pas nécessaire, car l'élévation de la température jusqu'à 40-50 °C (aux dépens de l'exothermicité de la réaction) favorisera la formation de gros cristaux, s'égouttant bien sur le filtre; alors que dans le bas de la tour, là où s'achève la cristallisation il sera nécessaire d'abaisser la température pour diminuer la solubilité de $NaHCO_3$ (fig. 98,*b*) et augmenter son rendement, par suite d'une formation des cristaux supplémentaires due au refroidissement. En examinant les diagrammes de solubilité du système NaCl — NH_4HCO_3 — H_2O nous voyons qu'il sera théoriquement impossible de transformer tout le chlorure de sodium mis en réaction en bicarbonate de sodium précipité. C'est là que réside le principal défaut du procédé à l'ammoniac.

La fabrication de la soude par le procédé à l'ammoniac est représentée sur le schéma de la figure 99 sous la forme très simplifiée. On commence par extraire et purifier la saumure de chlorure de sodium (non indiqué sur le schéma). La saumure obtenue par lixiviation souterraine des couches de sel, soit une saumure naturelle, est

enrichie de sel gemme dans des saturateurs jusqu'à la concentration de 305 à 310 g/l NaCl.

Avant son utilisation, la saumure est purifiée des sels de calcium et de magnésium qui, au cours de l'ammonisation et de la carbonatation pourraient se précipiter et boucher les tuyauteries en entravant la marche normale des processus. Pour cela les cations Ca^{++} et Mg^{++} sont préalablement précipités dans une opération continue par des agents précipitants à doses bien déterminées, telles que la suspension de soude dans une saumure purifiée et le lait de chaux (procédé à la chaux et la soude). La précipitation des impuretés se faisant suivant les réactions:

$$Mg^{++} + Ca(OH)_2 = Ca^{++} + Mg(OH)_2 \downarrow$$

$$Ca^{++} + Na_2CO_3 = 2Na^{+} + CaCO_3 \downarrow$$

Les précipités d'hydroxyde de magnésium et de carbonate de calcium sont ensuite séparés par décantation dans des appareils de clarification et d'épaississement à action continue.

Une fois purifiée et clarifiée, la saumure (fig. 99) passe par gravité des bacs de pression *1* situés à l'étage supérieur de l'atelier de la soude calcinée comprenant plusieurs étages, dans les tours d'absorption du type à barbotage (absorbeurs) *2*, dans lesquelles elle est saturée par le gaz ammoniac et en partie par le gaz carbonique. A cet effet, on a recours à l'ammoniac récupéré provenant des colonnes de distillation *10*, ainsi qu'aux gaz perdus de différents appareils de l'installation (tours de carbonatation *3*, absorbeurs, filtres *5*) renfermant une certaine quantité d'ammoniac et de gaz carbonique. L'absorption se fait successivement sur plusieurs absorbeurs. Après chaque stade d'absorption la chaleur de réaction est évacuée à l'aide de réfrigérants à ruissellement extérieurs (non indiqués sur le schéma).

De la section d'absorption la saumure ammonifiée passe dans les tours de carbonatation *3* qui sont des colonnes à barbotage à calottes; dans leur partie inférieur *4* des réfrigérants à serpentin sont disposés avec circulation d'eau froide.

Le gaz carbonique concentré provenant des fours de calcination du bicarbonate de sodium *6* et le gaz à faible concentration en CO_2 des fours à chaux *11* sont envoyés à l'aide des compresseurs *9* dans la partie inférieure et moyenne des tours.

De la tour *3* la suspension de bicarbonate de sodium passe sur les filtres rotatifs à tambour à vide *5* où la solution mère se sépare (eau de filtration), tandis que le bicarbonate brut tombe sur un transporteur qui l'amène vers le four de calcination (séchoir). Ce four est constitué par un cylindre rotatif à double paroi, chauffé extérieurement aux gaz brûlés provenant de la combustion de combustible gazeux, liquide ou solide pulvérisé. Les gaz brûlés passent à cou-

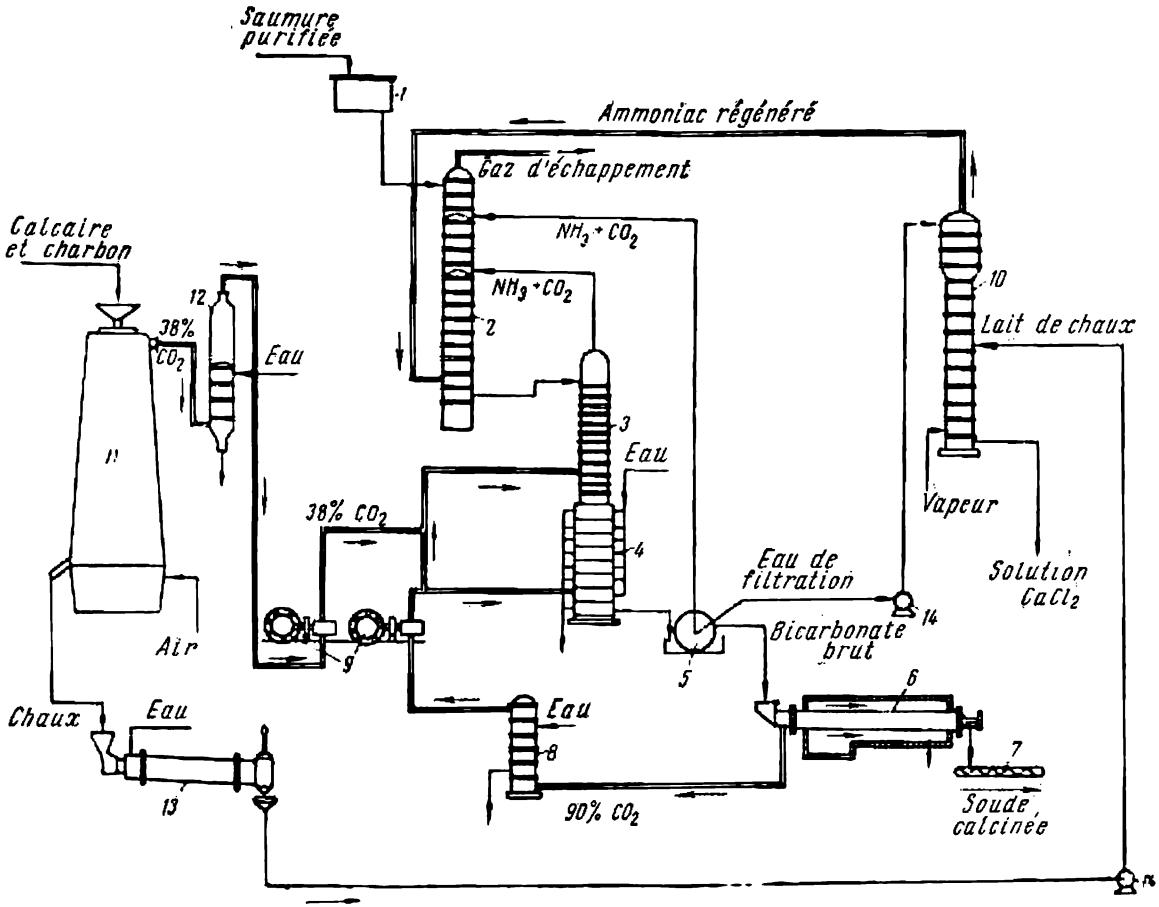


Fig. 99. Schéma de fabrication de soude à l'ammoniac: *1* — bac de pression à saumure; *2* — tour d'absorption à barbotage; *3* — tour de précipitation (carbonatation) à barbotage; *4* — partie inférieure refroidie de la tour; *5* — filtre rotatif à tambour à vide; *6* — four de calcination du bicarbonate de sodium (séchoir); *7* — transporteur; *8* — laveur de gaz de séchoir; *9* — compresseur; *10* — colonne de distillation à barbotage; *11* — four à chaux type cuve; *12* — laveur de gaz de four; *13* — extincteur de chaux; *14* — pompe

rant parallèle avec le bicarbonate à calciner dans l'espace annulaire, entre la couche réfractaire et la paroi extérieure du four. La température à l'intérieur du four atteint 140-170 °C.

Le bicarbonate brut est introduit dans le four à l'aide d'un dispositif d'alimentation et la soude calcinée obtenue est évacuée du four au moyen de vis sans fin et de transporteurs *7*, qui l'envoient à l'emballage.

Les gaz de calcination contenant la vapeur d'eau et près de 90 % de CO_2 sont évacués du four par son extrémité d'alimentation et après refroidissement et lavage à l'eau dans des laveurs de gaz *8* sont refoulés par le compresseur *9* à la carbonatation.

Des filtres *5*, l'eau de filtration est envoyée dans la section de régénération de l'ammoniac, où elle est réchauffée dans des échangeurs de chaleur au compte des gaz chauds de distillation; l'ammoniac combiné (NH_4Cl) se libère dans les appareils distillatoires *10*. Pour le ruissellement de ces appareils l'eau de filtration est amenée en mélange avec le lait de chaux obtenu par gâchage de la chaux dans les extincteurs *13*. A la partie inférieure de l'appareil distillatoire on envoie de la vapeur d'eau servant d'agent de transfert thermique.

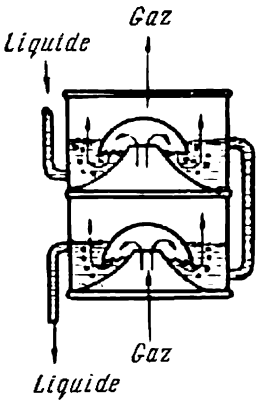


Fig. 100. Schéma du fonctionnement des plateaux à calotte

La solution de chlorure de calcium est évacuée par le bas de l'appareil et dirigée dans des bassins à boue situés hors de l'usine.

Les gaz de distillation porteurs de l'ammoniac sont refroidis dans une série d'échangeurs de chaleur (non indiquée sur le schéma) et injectés dans les absorbeurs *2*.

La chaux nécessaire pour la préparation du lait de chaux dans l'extincteur *13* et le gaz contenant 35 à 40 % CO_2 sont produits dans des fours à chaux *11*. Le gaz de four est dépoussiéré, refroidi dans le laveur *12* et envoyé par le compresseur *9* dans la tour de précipitation où aura lieu la carbonatation de la saumure.

Dans l'industrie de la soude la majorité des réactions se font par échange direct de masse et de chaleur entre liquides et gaz. C'est pourquoi ces usines de soude possèdent toutes le même appareillage sous forme de colonnes à barbotage constituées de sections en fonte. Les sections inférieures et supérieures des colonnes sont creuses ou munies de dispositifs répartiteurs de gaz ou liquide, tandis que les sections moyennes portent des plateaux à barbotage à calottes ou passettes. Pour augmenter la surface d'échange de chaleur et de masse, les absorbeurs échangeurs de chaleur et les laveurs ont des plateaux à calottes multiples. Tandis que dans les appareils à circulation des suspensions et précipitation des dépôts — colonnes de carbonatation, appareils distillatoires — les plateaux sont à une seule calotte. La

construction et le fonctionnement du plateau d'un appareil distillatoire sont représentés sur la figure 100.

La consommation de matières premières et de combustible par tonne de soude calcinée produite à 95 % de Na_2CO_3, est la suivante:

Saumure purifiée à 310 g/l de NaCl, m^3	4,8-50
Eau ammoniacale à 25 % de NH_3, kg	10,0
Calcaire à 100 % de $CaCO_3$, kg	1100
Vapeur d'eau I	$5{,}24 \cdot 10^6$
Energie électrique, kwh	40
Coke *, kg	90
Mazout *, gaz naturel *, kg	120
Eau, m^3	75

* Calculé sur un combustible conventionnel à pouvoir calorifique de $29{,}3 \cdot 10^3$ kJ.

L'étude théorique et pratique de la fabrication de la soude à l'ammoniac a permis d'établir des moyens pour intensifier ce processus, diminuer les consommations, augmenter le taux d'utilisation des matières premières, mettre à profit les sous-produits.

Un de ces moyens consiste en une coopération entre les usines de soude et celles d'engrais azotés en utilisant pour la fabrication de la soude le gaz carbonique à 100 % — déchet de synthèse de l'ammoniac.

9. Soude caustique

La soude caustique est préparée soit par procédé électrochimique (électrolyse des solutions de NaCl, chapitre XIII), soit par procédés chimiques à partir de la soude calcinée.

Nombre d'usines à soude préparent également la soude caustique par procédés chimiques. On en distingue 2, à savoir le procédé au ferrite et le procédé à la chaux.

Celui **au ferrite** consiste à agglomérer le carbonate de sodium avec l'oxyde de fer et à lixivier à l'eau la fritte obtenue. Au cours de l'agglomération il se forme le ferrite de sodium d'après la réaction endothermique suivante:

$$Na_2CO_3 + Fe_2O_3 = Na_2O \cdot Fe_2O_3 + CO_2 - 142{,}5 \text{ kJ}.$$

La vitesse de formation du ferrite augmente avec la température et la surface de contact des corps réagissants, autrement dit avec la finesse du minerai de fer. La soude fond à température supérieure à 853 °C.

L'agglomération est opérée vers 1100-1200 °C dans des fours à ferrite rotatifs chauffés par combustion à l'intérieur du four de combustibles liquides ou gazeux. Le lit de fusion est composé de telle sorte que la quantité d'oxyde de fer bon marché soit de 1,8 à 2 fois supérieure à la quantité théorique; cela pour utiliser au maximum (caustifier) toute la soude en présence.

La fritte obtenue est lixiviée aux faibles solutions de restitution avec la formation d'extraits de soude caustique contenant à peu près 400 g/l NaOH.

$$Na_2O \cdot Fe_2O_3 + H_2O = 2NaOH + Fe_2O_3.$$

La lixiviation est menée à 70-80 °C dans une batterie de diffuseurs en contre-courant. L'oxyde de fer régénéré est réutilisé avec l'oxyde frais pour la constitution du lit de fusion.

Les solutions de soude caustique obtenues sont d'abord concentrées dans des évaporateurs à vide jusqu'à une teneur de 700 g/l NaOH, ensuite déshydratées par fusion dans des récipients de fonte chauffés aux gaz de combustion. Pendant la fusion la soude est débarrassée d'impuretés qui s'accumulent sur le fond des récipients de fusion. La masse fondue de soude clarifiée est versée dans des tambours en fer où elle se solidifie et est prête pour l'expédition à l'usager.

Le procédé à la chaux consiste à traiter les solutions sodées au lait de chaux; il se produit la caustification, c'est-à-dire la transformation de la soude en soude caustique:

$$Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 \rightleftarrows NaOH + CaCO_3.$$

L'équilibre de cette réaction dépend du rapport des solubilités des produits les moins solubles: l'hydroxyde et le carbonate de calcium, ou encore du rapport des concentrations des ions OH^- et CO_3^{--} dans la solution (chapitre VI).

Le taux de caustification croît avec la diminution de la concentration de Na_2CO_3 dans la solution sodée initiale. Mais en utilisant des solutions de soude diluées, il faudra, pour réaliser l'évaporation de la faible solution de soude caustique, de grandes quantités de vapeur. En pratique on emploie des solutions sodées à 12 % Na_2CO_3 avec un taux de caustification de 90 % et une teneur des lessives finales en NaOH de 100-120 g/l. La caustification est menée vers 80 °C dans des réacteurs munis d'agitateurs chauffés à la vapeur vive ou indirecte. Pour extraire le maximum de soude caustique, la boue de carbonate de calcium est lavée en plusieurs étapes en contre-courant à l'eau ou avec de faibles solutions de réstitution dans une batterie de laveurs-décanteurs munis d'agitateurs.

Le principal défaut par du procédé à la chaux, par rapport au procédé ferritique réside dans le fait que la concentration des solutions finales en NaOH est faible, ce qui nécessite pour les évaporer d'importantes dépenses de vapeur. Un autre défaut est la formation de boue de chaux non utilisable, néanmoins, on peut y remédier par calcination de la boue et retour de la chaux pure dans la caustification.

Pour les défauts du procédé ferritique il est à noter les grandes dépenses en combustible, le mauvais rendement thermique des fours à ferrite, l'entraînement de la soude à partir de ces fours, les conditions pénibles de travail. Toutefois on arrive à y remédier en amé-

liorant la technologie du processus et l'appareillage, en particulier en chauffant les fours au gaz naturel, en les dotant de récupérateurs de chaleur du ferrite de sodium, par agencement de commande à distance, etc...

10. Alumine

L'alumine ou l'oxyde d'aluminium pur (Al_2O_3) sert à la fabrication de l'aluminium par électrolyse de Al_2O_3 dissous dans la cryolithe Na_3AlF_6 fondue (chapitre XIII).

Par suite du développement croissant de la production d'aluminium, l'industrie de l'alumine est devenue très importante.

Les modes et la technologie de préparation de l'alumine rappellent de près la fabrication des sels; aussi sont-ils examinés dans ce même chapitre.

L'aluminium est un des éléments chimiques le plus répandu (l'écorce terrestre en renferme jusqu'à 7,45 %), mais la plupart des minéraux qui le contiennent se trouvent mélangés avec d'autres roches. Parmi les 250 minéraux contenant l'aluminium quelques uns seulement présentent un intérêt industriel, ce sont les bauxites, la néphéline, les alunites et le kaolin. A l'heure actuelle les bauxites et les néphélines sont les minéraux les plus importants pour l'industrie de l'aluminium. Quant aux alunites, ils commencent, aussi, à acquérir une importance considérable.

Les bauxites sont des roches contenant l'hydrate d'alumine, les oxydes hydroxydes et silicates de fer, le silicium (sous forme de quartz, d'opale, de kaolinite), le bioxyde de titane, des carbonates de calcium et de lithium, etc.

Les principaux gisements de bauxite sont localisés en U.R.S.S., en France, en Hongrie, en Yougoslavie, aux Etats-Unis, aux Indes, en Indonésie. La teneur des bauxites en Al_2O_3, Fe_2O_3, SiO_2 varie dans de larges limites selon le gisement (et parfois même pour les bauxites d'un même gisement). La qualité des bauxites dépend en premier lieu de leur teneur en alumine et silice; plus les bauxites renferment de l'alumine et moins de silice, plus leur valeur industrielle est grande. Les bauxites à faible teneur en silice sont les meilleures sur le marché, car dans l'industrie actuelle de l'alumine l'opération la plus délicate c'est la séparation d'impuretés contenant le silicium.

La teneur des bauxites en alumine Al_2O_3, sous forme de $Al_2O_3 \cdot H_2O$ ou $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ peut atteindre en moyenne 35 à 65 % et en SiO_2 — 2 à 20 %.

La néphéline qui est un alumosilicate alcalin $(Na, K)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$, renferme en plus de Al_2O_3 des bases sodique et potassique d'intérêt industriel. La composition moyenne d'une fraction de néphéline obtenue par flottation d'une roche d'apatite et de néphéline est la suivante: 30 % de Al_2O_3, 43 % de SiO_2, 12 à 15 %

de Na_2O et 5-7 % de K_2O. D'importants gisements de néphéline se trouvent en Sibérie et dans la presqu'île de Kola.

L'alunite $(Na, K)_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 4\ Al(OH)_3$ se trouve disséminée dans le quartz et sa teneur en Al_2O_3 ne dépasse guère 20 %. Mais par suite de la facilité avec laquelle elle se décompose et se prête à lixiviation il est intéressant de la soumettre à un traitement complexe de façon à obtenir non seulement de l'alumine, mais aussi de l'acide sulfurique et des composés de potassium et de sodium.

Le kaolin et l'argile, constitués essentiellement de kaolinite $Al_2O_3 \cdot 2\ SiO_2 \cdot 2\ H_2O$ sont les roches alumineuses les plus répandues et forment une considérable réserve potentielle pour l'industrie de l'aluminium.

Le principal problème qui se pose dans l'industrie de l'alumine est la séparation de l'oxyde d'aluminium d'impuretés accessoires, car la fabrication électrolytique de l'aluminium exige que l'alumine soit pure (quelques centièmes de % d'impuretés de fer et de silice sont admis seulement.)

Selon la nature et la composition de matière première employée on distingue différents procédés de préparation de l'alumine: alcalins, acides et électrothermiques. A l'heure actuelle les procédés alcalins sont les plus usités et se divisent à leur tour en procédé alcalin humide ou hydrochimique Baeyer et procédé alcalin sec à agglomération.

Le procédé Baeyer est employé pour le traitement de bauxites riches avec une teneur en SiO_2 ne dépassant guère 5 %, car avec des teneurs plus élevées en silice le procédé n'est plus rentable à cause des grandes pertes de Al_2O_3 et de soude caustique. Ce procédé hydrochimique consiste à traiter la bauxite triturée par une solution de soude caustique à température et pression élevées; on obtient une solution d'aluminate de sodium et des boues renfermant des oxydes de fer et autres impuretés insolubles contenues dans la matière première. Au cours du refroidissement les solutions d'aluminate grâce à une dilution par l'eau, l'introduction d'une amorce et un brassage se décomposent en donnant de l'hydrate d'alumine et une solution mère alcaline qui est réutilisée dans le traitement des bauxites. L'alumine pure est obtenue par calcination de l'hydrate d'alumine.

Dans le procédé hydrochimique, comme dans les autres procédés de fabrication de l'alumine, on commence par préparer la matière première: la bauxite est d'abord concassée en gros éléments, ensuite broyée finement sur des broyeurs à boules. Pour accélérer la lixiviation et éviter la formation de poussière de bauxite dans l'atelier de mouture, le broyage est opéré à l'état humide en présence de lessive alcaline de restitution.

La lixiviation ou cuisson des bauxites se fait dans des autoclaves chauffés à la vapeur vive où la pulpe — suspension de bauxite dans une solution d'aluminate de restitution renfermant 300 g/l Na_2O,— est amenée. L'opération dure de 4 à 6 heures à 150-

200 °C sous une pression de 4 à 15 atm, selon la composition et la forme minéralogique de l'aluminium et de la silice contenus dans les bauxites traitées.

Au cours de la lixiviation l'aluminium passe en solution sous forme d'aluminate de sodium:

$$Al_2O_3 \cdot nH_2O + 2NaOH = Na_2O \cdot Al_2O_3 + (n+1)H_2O$$

tandis que les oxydes de fer restent dans le résidus qui est de la boue rouge.

Au début la silice réagit avec la soude caustique en formant le silicate de sodium soluble:

$$SiO_2 + 2NaOH \longrightarrow Na_2SiO_3 + H_2O.$$

Ensuite, par refroidissement et dilution du mélange avec de l'eau après son évacuation de l'autoclave, le silicate réagit avec l'aluminate de sodium pour donner l'alumosilicate de sodium insoluble.

$$Na_2O \cdot Al_2O_3 + 2(Na_2O \cdot SiO_2) + 4H_2O = Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O + 4NaOH.$$

L'alumosilicate de sodium et les boues rouges constituent les déchets de la fabrication. Ainsi, pour chaque atome-gramme de silice il se perd respectivement un atome-gramme d'aluminium et de sodium et, par conséquent de NaOH, ce qui rend impossible le traitement par ce procédé des minerais d'aluminium à forte teneur en silice.

Après lixiviation, la pulpe est diluée environ 2 fois de son volume par des lessives de restitution peu concentrées en réduisant la teneur en Na_2O à 150 g/l. La dilution a pour but de baisser la stabilité de la solution d'aluminate, d'accentuer la désilication et d'activer la formation des boues rouges qui seront separées par la suite dans des décanteurs et sur des filtres.

La décomposition des solutions diluées d'aluminate se fait dans des conditions où leur stabilité diminue fortement; une hydrolyse de l'aluminate et une cristallisation de $Al(OH)_3$ ont alors lieu. Cela en refroidissant et en agitant la solution ainsi qu'en y introduisant, comme amorce, de l'hydroxyde l'aluminium fraîchement préparé:

$$Na_2O \cdot Al_2O_3 + 4H_2O = 2Al(OH)_3 + 2NaOH.$$

La décomposition de solution d'aluminate est lente car, à mesure que NaOH se forme la stabilité de la solution augmente et la vitesse de la réaction diminue. Dans les conditions industrielles cette décomposition dure près de 4 jours et le rendement en hydroxyde d'aluminium à la fin de l'opération ne dépasse guère 55 %. La pulpe contenant le précipité $Al(OH)_3$ est décantée soit dans des décanteurs-épaississeurs, soit sur des filtres Chamberland; on sépare le précipité sur des filtres à tambour à vide et on le calcine vers 1200 °C dans des fours rotatifs à tambour chauffés par combustion à l'in-

térieur du four de combustibles liquides ou gazeux. On obtient ainsi de l'alumine :

$$2Al(OH)_3 = Al_2O_3 + 3H_2O - Q.$$

On évapore la solution mère contenant l'aluminate de sodium et la soude caustique non décomposés, on lui ajoute de la soude caustique fraîche pour compenser les pertes et fixer la solution jusqu'à la concentration initiale (près de 300 g/l de Na_2O) et on envoie cette solution à la mouture humide et la lixiviation des bauxites.

Le procédé humide alcalin permet d'obtenir assez facilement et à peu de frais une alumine de haute qualité. Toutefois l'avenir du procédé Baeyer est limité du fait qu'il n'est applicable que pour les bauxites à faible teneur en silice dont les gisements ne sont pas très répandus. En outre, il faut signaler le faible rendement de ce procédé et la décomposition lente des solutions d'aluminates.

Le procédé sec alcalin peut être utilisé pour un grand nombre de matières premières y compris les bauxites riches en silice, les néphélines, et autres alumosilicates.

Le principe de l'agglomération est le même pour toutes les matières premières, mais le schéma du traitement des bauxites et des néphélines varie selon la matière employée. Le procédé sec consiste en une agglomération du minerai d'aluminium à haute teneur en silice avec des produits alcalins et le carbonate de chaux ; en définitive l'aluminium passe en aluminates alcalins solubles, la silice en silicates de calcium insolubles.

La suite des opérations au cours du traitement des bauxites par le procédé d'agglomération est représentée sur la figure 101.

Préparation du lit de fusion. Les bauxites et le carbonate de chaux sont tout d'abord broyés, puis enrichis et mélangés avec la soude (une solution mère contenant la soude de restitution) et la boue blanche pour constituer un lit de fusion humide. Pour extraire le maximum d'alumine, les corps en présence doivent être dosés à raison d'une mole de Na_2CO_3 pour chaque mole de Al_2O_3 et de Fe_2O_3 du minerai et deux moles de $CaCO_3$ pour chaque mole de SiO_2.

Le lit de fusion humide est finement moulu sur des broyeurs à boules et atomisé sous forme d'une pulpe liquide et envoyé dans des fours d'agglomération.

L'agglomération est le principal stade de préparation de l'alumine. Elle est opérée dans des fours rotatifs à tambour de longueur jusqu'à 150 et de diamètre jusqu'à 5 m, la fournée amenée en contre-courant des gaz brûlés provenant de la combustion du combustible (liquide, poussiéreux ou gazeux) à l'intérieur du four. La fournée passe successivement par les zones de séchage, de décomposition de frittage et de refroidissement.

Dans les zones de décomposition et de frittage il se produit des réactions physico-chimiques et chimiques complexes entre les corps se trouvant en phase solide, liquide et gazeuse. A mesure que le lit

de fusion s'échauffe et se déplace dans le four il y a fusion de la soude, calcination des hydrates d'alumine, dissociation du carbonate de

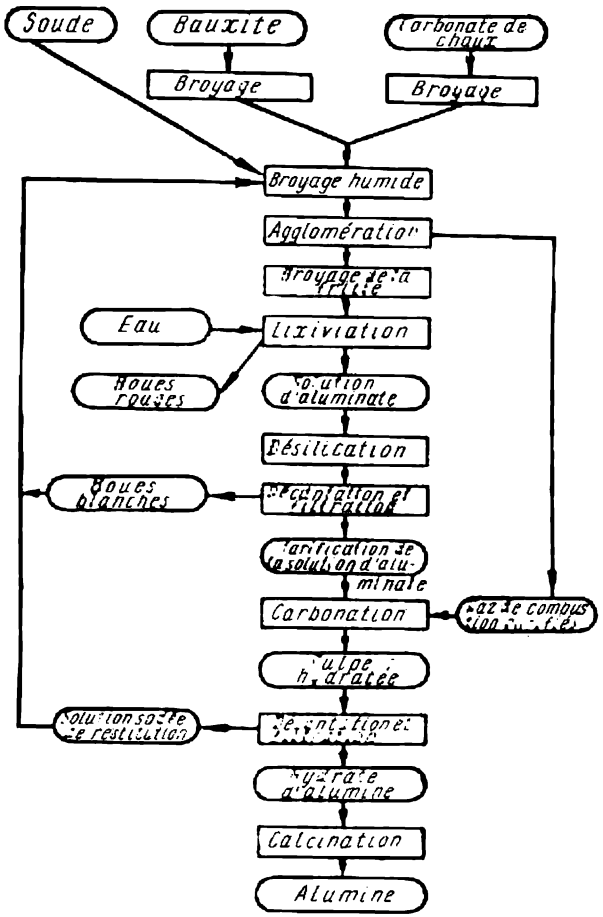


Fig. 101. Schéma de la préparation de l'alumine à partir des bauxites par le procédé d'agglomération du lit de fusion humide

chaux, formation de ferrite, d'aluminate, de silicate, d'alumosilicate de sodium et de calcium. En dernier lieu, dans la zone de frittage, vers 1000-1200 °C, l'aluminate de sodium et les silicates de calcium se forment par les réactions:

$$Na_2CO_3 + Al_2O_3 = Na_2O \cdot Al_2O_3 + CO_2$$
$$2CaO + SiO_2 = 2CaO \cdot SiO_2$$

ainsi que

$$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + 4CaO = Na_2O \cdot Al_2O_3 + 2(2CaO \cdot SiO_2).$$

A une température supérieure à 1000 °C la vitesse de ces réactions est plus grande que celle des réactions donnant naissance aux aluminates de calcium, aux alumosilicates, etc... D'ailleurs la formation de l'aluminate de sodium et des silicates de calcium a lieu également aux dépens de la décomposition, par échange d'ions, entre les ferrites et les silicates de sodium formés précédemment et l'oxyde d'aluminium et de calcium. Une partie de l'aluminium formant l'aluminate de calcium $CaO \cdot Al_2O_3$ insoluble constitue une perte pour la fabrication. De même une partie de SiO_2 donne $Na_2O \cdot SiO_2$ soluble qui encrasse la solution d'aluminate. L'oxyde de fer se fixe sous forme de $Na_2O \cdot Fe_2O_3$.

La lixiviation de la fritte refroidie est faite soit dans des diffuseurs par lavage continu en milieu de solvants (eau, faibles solutions de restitution) du produit morcelé déposé sur la grille du diffuseur, soit dans des cuves à agitateurs en brassant énergiquement la fritte pulvérisée avec le liquide. L'aluminate de sodium et la soude caustique formée à la suite de la décomposition par l'eau du ferrite de sodium passent en solution:

$$Na_2O \cdot Fe_2O_3 + H_2O = 2NaOH + Fe_2O_3$$

ainsi que l'impureté du silicate de sodium; les oxydes de fer, le silicate de calcium et autres composés insolubles tombent au fond constituant les boues rouges insolubles.

Pour débarrasser la solution d'aluminate de la silice qu'elle contient, on la soumet à un traitement spécial, la désilication.

Cette opération consiste à faire passer la silice soluble en combinaisons insolubles qu'on sépare ensuite de la solution d'aluminate. Pour cela la solution d'aluminate est chauffée à 150-160 °C à la vapeur vive dans des autoclaves avec ou sans addition de lait de chaux. La silice se précipite sous forme d'alumosilicates de calcium ou de sodium (désilication sans addition) suivant les réactions:

$$2Na_2O \cdot SiO_2 + Na_2O \cdot Al_2O_3 + Ca(OH)_2 + 4H_2O = CaO \cdot Al_2O_3 \times \\ \times 2SiO_2 \cdot 2H_2O + 6NaOH$$

$$Na_2O \cdot Al_2O_3 + 2(Na_2O \cdot SiO_2) + 4H_2O = Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O + 4NaOH.$$

Le résidu blanc d'alumosilicates est séparé par décantation et filtration, tandis que la solution d'aluminate clarifiée est décomposée par la méthode de carbonatation.

La carbonatation consiste à traiter la solution d'aluminate par un gaz renfermant le bioxyde de carbone. Par neutralisation de l'alcali libre avec le bioxyde de carbone la stabilité de la solution diminue, l'hydrate d'alumine se précipite et la soude qui a été utilisée au cours de l'agglomération est régénérée suivant les

réactions :

$$2NaOH + CO_2 = Na_2CO_3 + H_2O$$

$$Na_2O \cdot Al_2O_3 + 4H_2O = 2Al(OH)_3 + 2NaOH$$

et vers la fin de la carbonatation

$$Na_2O \cdot Al_2O_3 + CO_2 + 3H_2O = 2Al(OH)_3 + Na_2CO_3.$$

Du fait que la soude caustique est neutralisée continuellement, la décomposition de la solution d'aluminate par carbonatation peut être réalisée sur toute profondeur ; cela avec plus d'intensité que dans le procédé Baeyer. Les solutions sodées obtenues sont des produits de restitution qui, une fois évaporés, sont réutilisés pour constituer avec les bauxites et le carbonate de chaux le lit de fusion. La carbonatation est faite dans des réacteurs munis d'agitateurs où par des tuyaux de barbotage débouchant sur le fond des réacteurs les gaz de combustion provenant des fours d'agglomération et contenant 10-14 % de CO_2 sont amenés après leur dépoussiérage et refroidissement.

Quant à la calcination de l'hydrate d'alumine elle est faite de la même façon que dans le procédé Baeyer. Dans le procédé par agglomération le rendement en alumine est supérieur à celui du procédé humide alcalin ; toutefois il ne peut atteindre 80 % que dans des conditions tout à fait exceptionnelles.

Pour préparer 1 tonne de Al_2O_3 par le procédé d'agglomération il faut dépenser les quantités suivantes de matières exprimées en produits secs :

Bauxite	2,5-4 t (selon leur composition)
Carbonate de chaux	1,5 t
Soude	0,5 t
Chaux	0,16 t
Vapeur	9-10 t
Mazout	0,5 t
Energie électrique	665 kwh

Parmi les corps entrant dans la composition des bauxites un seul est utilisé avec avantage l'oxyde d'aluminium ; alors que leur traitement exige l'emploi de produits assez coûteux : soude et soude caustique. Quant aux déchets de la fabrication de l'alumine ils sont constitués d'une part, par les boues rouges renfermant les autres éléments des bauxites et, d'autre part, tout le carbonate de chaux introduit dans le mélange au cours de l'agglomération.

Traitement des néphélines. Le traitement des néphélines par agglomération est un exemple typique de l'utilisation complexe d'une matière première permettant d'obtenir non seulement l'alumine, mais également des produits secondaires de valeur tels que la soude, la potasse, le ciment sous aucune formation de produits de déchets (fig. 7).

En préparant le lit de fusion de néphéline on y ajoute seulement le carbonate de chaux, car durant l'agglomération les aluminates alcalins se forment à partir des éléments constitutifs du minerai même tels que les bases sodique et potassique contenues dans la

néphéline en quantité suffisante. Le carbonate de chaux est ajouté à raison de deux moles de $CaCO_3$ pour 1 mole de SiO_2. Pour constituer une masse homogène de néphéline et de carbonate de chaux, la charge est malaxée avec des solutions de restitution et moulue sur des broyeurs à mouture humide. La pulpe obtenue est dirigée dans des fours d'agglomération rotatifs. Le frittage se fait à 1300 °C. Les réactions de décomposition des néphélines peuvent être représentées par la réaction totale suivante:

$$(Na, K)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + 4CaCO_3 = (Na, K)_2O \cdot Al_2O_3 + 2(2CaO \cdot SiO_2) + 4CO_2.$$

La fritte refroidie est lixiviée à l'aide de solutions sodées de restitution dont la composition correspond à 1 mole Na_2CO_3 pour 1 mole Al_2O_3 de la fritte. La lixiviation et la mouture de la fritte se réalisent simultanément dans des broyeurs tubulaires à boules à mouture humide. La bourbe de néphéline est concentrée sur des filtres Chamberland à vide et séparée de la solution d'aluminate sur des filtres à tambour. La bourbe contenant jusqu'à 80-85 % de silicate bicalcique constitue une matière première pour la fabrication du ciment portland.

Toutes les autres opérations: désilication de la solution d'aluminate, carbonatation et calcination de l'hydroxyde d'aluminium diffèrent peu de celles intervenant au cours du traitement des bauxites par le procédé d'agglomération (voir ci-dessus). L'ensemble des réactions de carbonatation peut être exprimé par la réaction totale suivante:

$$2(Na, K)_2O \cdot Al_2O_3 + CO_2 + 3H_2O = 2Al(OH)_3 + (Na, K)_2CO_3.$$

Après la séparation de $Al(OH)_3$ les solutions mères de carbonatation sont divisées en deux courants: l'un à (~55 % de liquide) est celui de restitution et sera réutilisé pour la préparation de la pulpe de néphéline, tandis que l'autre servira à la préparation de la soude et de la potasse. La séparation de Na_2CO_3 et K_2CO_3 est basée sur leur différence de solubilité dans l'eau et s'effectue par évaporation des lessives avec cristallisation en premier lieu de la soude, la moins soluble, puis de la potasse.

Le ciment portland est préparé à partir des boues de néphéline, du carbonate de chaux et d'additifs de correction tels que bauxites et scories de pyrite. La technique de préparation du ciment portland et l'appareillage sont identiques à ceux de n'importe quelle usine de ciment (chapitre XV).

Toutefois le ciment obtenu à partir des néphélines est de meilleure qualité avec des dépenses moindres de combustible.

Par conséquent les usines de traitement complexe des néphélines constituent des grands combinats chimiques fabriquant l'alumine, des produits sodés et le ciment portland. Par tonne d'alumine produite on obtient en même temps 1 tonne de soude et de potasse et 7,5 tonnes de ciment portland. En outre, il est possible d'extraire des solutions quelques éléments chimiques rares.

CHAPITRE XIII

INDUSTRIES ÉLECTROCHIMIQUES

1. Processus électrochimiques

On désigne sous ce terme des processus chimiques qui se produisent sous l'effet du courant électrique continu.

L'industrie utilise largement l'électrolyse de solutions aqueuses et de masses en fusion.

Les procédés électrochimiques industriels présentent souvent un avantage marqué sur les procédés chimiques: le processus est plus simple, la matière première et l'énergie sont mieux utilisées, il s'obtient simultanément plusieurs produits de pureté élevée ce qui est impossible d'atteindre par les procédés chimiques courants.

Grâce aux avantages signalés les procédés électrochimiques sont employés dans les industries les plus variées: préparation du chlore, alcalis, hydrogène, oxygène, matières oxydantes inorganiques (permanganates, persulfates, eau oxygénée, etc...); préparation et raffinage de métaux (aluminium, magnésium, zinc, sodium, cuivre, etc...); revêtements décoratifs et anticorrosifs pour métaux.

L'électrolyse est susceptible d'application pour la synthèse de composés organiques tels que pinacone, acide sébacique, anthraquinone, quinone, etc. ainsi que pour la synthèse subtile d'un certain nombre de substances organiques.

A côté des avantages les procédés électrochimiques présentent aussi certains inconvénients, en particulier une grande consommation d'énergie électrique. Par conséquent la condition essentielle d'utilisation de ces procédés est l'existence d'une énergie électrique abondante et bon marché.

Toute utilisation d'un courant électrique au cours de l'électrolyse est caractérisée par 2 critériums suivants: le rendement en courant et le coefficient d'utilisation de l'énergie. On entend par rendement en courant η le rapport de la quantité de substance G_r réellement obtenue grâce à la consommation d'une quantité d'électricité donnée à celle G_T qu'il aurait été possible d'obtenir théoriquement d'après les lois de Faraday.

Cette quantité théorique est donnée par la formule:

$$G_t = \frac{I\tau \cdot E}{1000} \qquad (111)$$

où G_t — quantité théorique de substance obtenue par électrolyse, en kg; I — intensité du courant en A; τ — durée de l'électrolyse en h; E — équivalent électrochimique ou quantité de substance déposée sur l'électrode par passage de 1 ampèreheure (pour le chlore — 1,323, la soude caustique — 1,492, l'hydrogène — 0,376).

Généralement le rendement en courant est exprimé en pourcentage:

$$\eta = \frac{G_r}{G_t} \cdot 100. \qquad (112)$$

Dans l'industrie le rendement en courant est toujours inférieur à 100 % ; ceci est dû à l'existence de réactions chimiques et électrochimiques secondaires. Pour accroître ce rendement il est nécessaire d'entraver les réactions secondaires.

Théoriquement l'électrolyse aurait dû se déclencher dès que la tension appliquée à la cellule aurait dépassé au moins d'une quantité infinitésimale la tension de décomposition théorique V_T qui est égale à la différence des potentiels d'équilibre des réactions anodique $\varphi_{aéq.}$ et cathodique $\varphi_{céq.}$ ($V_{m.} = \varphi_{aéq.} - \varphi_{céq.}$) dans les conditions données. L'électrolyse aura lieu avec une vitesse infiniment faible. Pour augmenter cette vitesse il faut que la tension de la cellule V_r soit supérieure à la tension de décomposition pour vaincre la polarisation de concentration, la surtension * à la cathode et à l'anode, ainsi que les résistances ohmiques de l'électrolyte, des électrodes, des divers contacts, du diaphragme (dans le cas des cellules à diaphragmes). Par conséquent la tension de la cellule, c'est-à-dire la différence de potentiel entre les électrodes sera:

$$V_r = (\varphi_{a\,éq.} - \varphi_{c\,éq.}) + \varphi_{con.} + (\varphi_a - \varphi_c) + \Sigma IR \qquad (113)$$

où V_r — tension de la cellule, V; $\varphi_{aéq.}$ et $\varphi_{céq.}$ — potentiels d'équilibre de l'anode et du cathode, V; φ_{con} — polarisation de concentration, V; φ_a, φ_c — surtensions anodique et cathodique, V; ΣIR — somme des résistances ohmiques; I — intensité du courant, A; R = = résistance, Ω.

L'équation 113 représente ce que l'on appelle bilan des tensions.

Théoriquement la consommation d'énergie nécessaire pour l'électrolyse (w_t) est

$$w_t = V_t I \tau \qquad (114)$$

où τ — durée de l'électrolyse, h.

---

* On désigne sous ce terme la différence entre le potentiel de dépôt de l'ion sur l'électrode dans certaines conditions données et le potentiel d'équilibre dans ces mêmes conditions. La surtension est due au retard de l'un ou plusieurs stades intermédiaires par lesquels passe la décharge de certains ions sur les électrodes. Ainsi, plus cette différence est grande, autrement dit, plus la surtension est élevée, plus grands seront les potentiels d'électrode.

Cependant dans la pratique la consommation d'énergie (w_r) sera toujours supérieure à w_t du fait que la tension de la cellule V_r est supérieure à la tension de décomposition, et le rendement en courant inférieur à 100 %. Par conséquent, dans les conditions réelles la consommation sera:

$$w_r = \frac{V_r I \tau}{\eta} \text{ kwh.} \qquad (114a)$$

Le coefficient d'utilisation de l'énergie (μ) aura pour expression:

$$\mu = \frac{w_t}{w_r} \cdot 100 \%. \qquad (115)$$

Si dans l'équation (115) on remplace w_t et w_r par leurs valeurs déduites des équations 114 et 114a, le coefficient d'utilisation devient:

$$\mu = \frac{V_t}{V_r} \cdot \eta \%. \qquad (115a)$$

Dans les électrolyseurs industriels malgré les mesures prises pour augmenter le rendement en courant et diminuer la tension de la cellule, la consommation d'énergie w_t dépassera toujours la consommation théorique et, dans la plupart des cas, le taux d'utilisation de l'énergie sera faible.

C'est ainsi que pour l'électrolyse de l'eau dans une cellule bipolaire à filtre-presse à 80 °C et sous une pression de 100 atm, le bilan des tensions est à peu près le suivant:

Constituants	Grandeur, V
Tension de décomposition	1,24
Polarisation cathodique	0,20
» anodique	0,22
Pertes ohmiques	0,65
total	2,31

Dans ce cas le rendement en courant approchera de 100 % et le coefficient d'utilisation de l'énergie

$$\mu = \frac{1{,}24}{2{,}31} \cdot 100 = 53{,}2 \%.$$

Le coefficient d'utilisation est encore plus faible dans le cas d'électrolyse des masses fondues. Par exemple, dans la préparation de l'aluminium en partant de Al_2O_3 dissous dans la cryolithe (Na_3AlF_6) la tension de la cellule $V_r = 4{,}4$ V, alors que la tension de décom-

position de l'alumine n'est que de $V_t = 1{,}6$ V. Dans ce cas la perte de tension qui s'élève à $4{,}4 - 1{,}6 = 2{,}8$ V est due principalement aux résistances ohmiques de l'électrolyte, des barres, des contacts divers, etc... Pour un rendement en courant de près de 85 % le coefficient d'utilisation de l'énergie sera

$$\mu = \frac{1{,}6}{4{,}4} \cdot 85 = 30{,}7\ \%.$$

2. Electrolyse des solutions aqueuses. Préparation de chlore et de soude caustique

L'électrolyse industrielle des solutions aqueuses peut se faire soit avec dégagement, soit sans dégagement de métaux.

Les processus d'électrolyse se faisant avec dégagement de métaux seront examinés au chapitre XVI.

Parmi les procédés électrochimiques de décomposition des solutions aqueuses sans dégagement de métaux celui de l'électrolyse du chlorure de sodium est le plus utilisé.

Electrolyse des solutions aqueuses de chlorure de sodium. Par électrolyse des solutions aqueuses de chlorure de sodium il se forme du chlore de l'hydrogène et de la soude caustique.

Sous la pression atmosphérique et à la température ordinaire le c h l o r e est un gaz de couleur jaune-vert, à odeur suffocante. Sa densité est de 3,21 kg/m^3; point d'ébullition — 33,6 °C, il gèle à — 101,5 °C. Sa solubilité dans l'eau est assez notable, ainsi que dans les solutions organiques, il possède une grande affinité chimique.

La préparation du chlore et des alcalis par le procédé électrochimique devint industriel dès la fin du XIXe siècle, surtout en vue de la fabrication d'alcalis. A l'époque, le chlore constituait plutôt un produit secondaire et servait presqu'exclusivement pour la préparation du chlorure de chaux employé pour le blanchiment du papier et des tissus.

Plus tard le chlore fut largement utilisé dans l'industrie chimique pour la préparation de diverses substances organiques dérivées du chlore employées dans les industries des matières plastiques, du caoutchouc, des fibres synthétiques, des solvants, des insecticides, etc... A l'heure actuelle plus de 60 % de chlore produit dans le monde est utilisé pour la synthèse de substances organiques. En outre l'industrie chimique utilise le chlore pour la préparation de l'acide chlorhydrique, des hypochlorites de sodium et de calcium, de chlorates et d'autres produits divers. Une quantité importante de chlore est employée pour les besoins de la métallurgie (traitement de minerais polymétalliques, extraction de l'or des minerais aurifères), dans l'industrie du pétrole, en agriculture, en médecine, et hygiène, pour le traitement des eaux potables et des eaux résiduaires, en pyrotechnie, etc...

Pour la préparation du chlore et de la soude caustique on utilise les solutions de chlorure de sodium, plus rarement celles de chlorure de potassium. Dans les usines fabriquant le chlore les solutions de chlorure de sodium sont obtenues soit par dissolution de sel de cuisine solide, soit en utilisant les saumures naturelles. Les solutions de sel de cuisine indépendemment de leur origine renferment toujours des impuretés sous forme de sels de calcium et de magnésium ; c'est pourquoi avant de les traiter par électrolyse il est indispensable de les débarrasser de ces sels, car, au cours de l'électrolyse il peut se former des oxydes hydratés de calcium et de magnésium peu solubles qui entraveraient la marche normale du processus. La purification de la saumure se fait en la traitant par une solution de soude et un lait de chaux.

En dehors du traitement chimique les saumures sont débarrassées des corps étrangers par décantation et filtration.

L'électrolyse des solutions de sel de cuisine se fait soit dans des cellules à diaphragme à cathode de fer, soit dans des cellules à cathode de mercure liquide.

Electrolyse des solutions de chlorure de sodium dans des cellules à cathode de fer. La cathode est en fer, l'anode en graphite, l'électrolyte est constitué par une solution aqueuse de chlorure de sodium.

Au passage d'un courant continu, à l'anode peuvent se déposer l'oxygène et le chlore :

$$2H_2O - 4e = O_2 + 4H^+ \qquad (a)$$

$$2Cl^- - 2e = Cl_2. \qquad (b)$$

Le potentiel d'équilibre de la première réaction dans une solution saturée et neutre de chlorure de sodium est de +0,82 V et de la seconde réaction +1,33 V.

Par conséquent, en présence d'une faible surtension à l'anode se déchargera en premier lieu l'oxygène. Cependant aux anodes en graphite la surtension d'oxygène est de beaucoup supérieure à la surtension de chlore ; il y aura donc surtout une décharge d'ions Cl^- et un dégagement de chlore gazeux suivant la réaction (b).

Par suite de la diminution du potentiel d'équilibre dans les solutions de NaCl concentrées, le dégagement du chlore est plus facile. C'est pourquoi dans l'électrolyse industrielle on utilise des solutions de chlorure de sodium concentrées contenant de 310 à 315 g/l NaCl.

D'après les théories modernes, au cours de l'électrolyse du chlorure de sodium avec une cathode solide et une anode insoluble, la cathode sera le siège du dégagement primaire d'hydrogène avec formation d'alcali d'après la réaction :

$$2H_2O + 2e = H_2 + 2OH^-. \qquad (c)$$

Par conséquent, le processus total de décomposition de NaCl sera :

$$2Cl^- - 2e = Cl_2$$

$$2H_2O + 2e = H_2 + 2OH^-$$

$$2H_2O + 2Cl^- = Cl_2 + H_2 + 2OH^-$$

ou encore

$$2H_2O + 2NaCl = Cl_2 + H_2 + NaOH,$$

autrement dit le chlore se dégage à l'anode, tandis que l'hydrogène et la soude caustique à la cathode.

Au cours de l'électrolyse à côté des réactions principales (b) et (c) peuvent avoir lieu des réactions secondaires. En effet, le chlore dégagé à l'anode se dissout en partie dans l'électrolyte et réagit avec l'eau :

$$Cl_2 + H_2O = HClO + HCl.$$

D'autre part, si l'alcali (sous forme d'ions OH^-) diffuse vers l'anode, ou si l'on agite énergiquement les produits obtenus à la cathode et à l'anode, les acides hypochloreux et chlorhydrique vont être neutralisés par l'alcali avec formation d'hypochlorite et de chlorure de sodium :

$$HClO + NaOH = NaClO + H_2O$$

$$HCl + NaOH = NaCl + H_2O.$$

A l'anode les ions ClO^- s'oxydent facilement jusqu'au stade ClO_3^-.

Par conséquent, l'électrolyse donnera finalement non pas du chlore mais de l'hypochlorite et du chlorate de sodium, le rendement en courant diminuera ainsi que le coefficient d'utilisation de l'énergie. En outre, dans un milieu alcalin l'oxygène se dégageant plus facilement, nous aurons encore une diminution du rendement en courant du chlore.

Afin de réduire au cours de l'électrolyse l'influence des réactions secondaires, il faut créer des conditions telles qu'elles empêchent le mélange des produits des deux électrodes. Parmi ces moyens nous citerons : 1) séparation par un diaphragme des espaces anodique et cathodique ; 2) filtration de l'électrolyte à travers le diaphragme dans le sens opposé à celui du mouvement des ions OH^-. Ces diaphragmes sont appelés filtrants et sont le plus souvent en amiante ; 3) maintien de la concentration de l'électrolyte en alcali à une teneur déterminée.

A mesure que la concentration de l'électrolyte en NaCl et la température de l'électrolyse s'élèvent la solubilité du chlore diminue et, par suite, il y aura moins de chance d'apparition de réactions secondaires.

En outre, l'élévation de la température augmente la conductibilité électrique de l'électrolyte en diminuant la tension de la cellule et la consommation de courant. L'électrolyse des solutions de chlorure de sodium est opérée généralement à une température 70-85 °C.

Les cellules à diaphragme filtrant sont très utilisées dans l'industrie. Le principe de leur fonctionnement est représenté sur la figure 102. La cellule est munie d'une cathode perforée en fer *1* et d'une anode en graphite *2*. Le diaphragme filtrant *3* en carton d'amiante est appliqué tout contre la cathode. La solution de chlorure de sodium occupe seulement l'espace anodique *4* et, grâce à la pression hydrostatique, s'infiltre à travers le diaphragme vers la cathode.

Au passage du courant continu du chlore se forme à l'anode tandis que l'hydrogène et l'alcali se déposent à la cathode. La soude passe dans les orifices de la cathode, se déverse dans l'espace cathodique *5* et quitte la cellule. La décomposition du sel de cuisine n'est pas totale et, à un moment donné, il s'établit une concentration d'équilibre constante entre l'alcali et le sel de cuisine non décomposé. La lessive électrolytique s'écoulant de la cellule contient 110-120 g/l NaOH et 170-180 g/l NaCl.

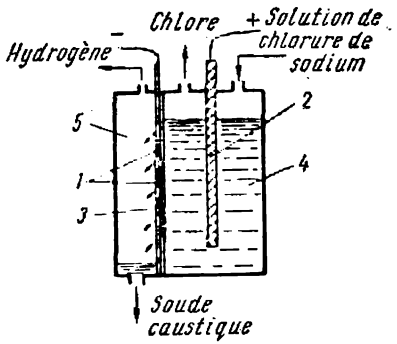


Fig. 102. Schéma de la cellule à diaphragme filtrant: *1* — cathode de fer; *2* — anode de graphite; *3* — diaphragme en amiante; *4* — espace anodique; *5* — espace cathodique

Les électrolyseurs industriels doivent être compacts, l'électrolyse doit s'y faire à température élevée et la cathode avoir une grande surface de contact.

Une partie de courant réchauffant l'électrolyte, le rendement en énergie en est diminué. Pour que la consommation de l'énergie soit plus rationnelle on réchauffe, d'une part, la saumure avant son entrée dans la cellule par la lessive chaude qui en sort et, d'autre part, on réduit les pertes de chaleur dans l'atmosphère ambiante.

Par développement de la surface cathodique il est possible d'augmenter la charge de la cellule et, par suite, son rendement, mais cela nécessite une cathode de forme spéciale. Dans ce cas on fait l'amiante épouser la forme de la surface cathodique à partir d'une suspension d'amiante dans une solution alcaline-saline.

Les cellules à « diaphragme précipité », par exemple, la cellule Hooker (fig. 103 et 104), sont constituées de 3 parties superposées. Dans la partie inférieure ou cuve *1* (fig. 103 et 104,*a*) sont fixées les anodes de graphite *2*, à la partie moyenne *3* (fig. 103 et 104,*b*) se trouve une cathode perforée en fer *4* couverte de diaphragme. La cathode comporte des poches *5* (fig. 103 et 104,*b*) s'étendant presque jusqu'à la moitié de la cellule. Toutes les poches communiquent avec une chambre *6* située le long des parois de la cellule (fig. 104,*b*) où s'écoule la lessive s'infiltrant à travers le diaphragme; de cette chambre est

évacué également l'hydrogène en formation. La distance entre les poches est telle que lorsqu'on met en place, sur la cuve portant les anodes, la partie moyenne de la cellule, les anodes s'intercalent dans

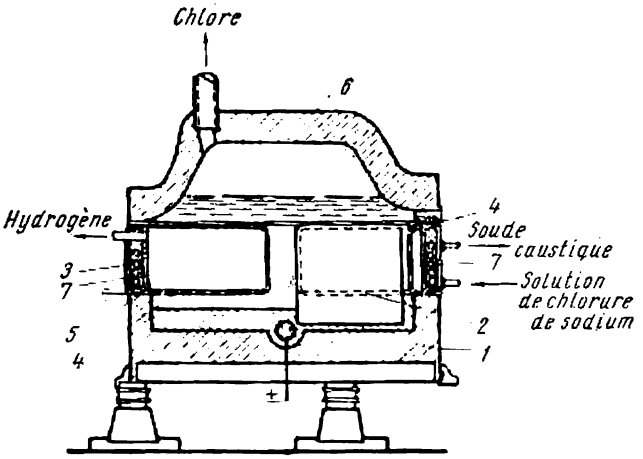


Fig. 103. Schéma de la cellule à diaphragme précipité: *1* — cuve; *2* — anode de graphite; *3* — partie moyenne; *4* — cathode de fer; *5* — poches cathodiques; *6* — couvercle; *7* — serpentin

les intervalles entre les cathodes. La partie supérieure de la cellule ou couvercle *6* (fig. 103) porte un tuyau par lequel s'échappe le

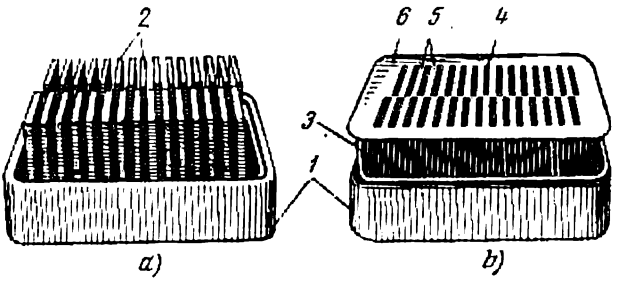


Fig. 104. Eléments d'une cellule à diaphragme précipité: *a*) bloc anodique; *b*) bloc anodique et cathodique assemblé: *1* — cuve; *2* — anode de graphite; *3* — partie moyenne; *4* — cathode de fer; *5* — poches cathodiques; *6* — chambre

chlore venant de l'espace anodique de la cellule. La cellule est alimentée par de la saumure chaude réchauffée dans la partie moyenne de la cellule au contact des serpentins *7* à paroi double. L'échange

de chaleur se fait à l'intérieur des serpentins entre la lessive chaude, d'une part, et la solution de chlorure de sodium froide, d'autre part.

Pour une cellule à diaphragme le coefficient d'utilisation de l'énergie peut atteindre 66 %.

En U.R.S.S. on utilise plusieurs types de ces cellules, par exemple, la cellule БГК. Les caractéristiques de ces cellules sont reproduites dans le tableau 15.

Tableau 15

Caractéristiques de 2 types d'électrolyseurs à diaphragme

Caractéristiques	Type	БГК-17
	Hoocker 3A	
Intensité de courant, A	30 000	20 000-30 000
Tension, V	3,85	3,35-3,40
Rendement en courant, %	96	94-96
Consommation d'énergie par tonne de NaOH, kwh	2700-2750	2350-2400
Teneur de la lessive en NaOH, g/l	140	135-145

Par leur faible encombrement et utilisation de l'énergie réduite ces deux types de cellules sont les meilleurs parmi les autres.

Electrolyse des solutions de chlorure de sodium dans des cellules à cathode en mercure. Dans ce type de cellule l'anode est en graphite, la cathode en mercure.

En faisant passer un courant continu à travers la solution de NaCl, l'anode devient le siège de la décharge d'ions Cl^- avec formation de chlore gazeux:

$$2Cl^- - 2e = Cl_2.$$

A la cathode l'hydrogène se dégage avec une forte surtension. En effet si, avec une cathode de fer le potentiel de dépôt de l'hydrogène d'une solution neutre est égal à 0,415 V, il sera de 1,7 à 1,85 V avec une cathode en mercure. Quant au sodium il se dégagera sur le mercure avec un grand effet de dépolarisation par suite de la formation d'un amalgame sodique $NaHg_n$ se dissolvant dans un excès de mercure. Grâce à cela le potentiel de décharge du sodium à la cathode de mercure (1,2 V) sera inférieur à son potentiel d'équilibre, c'est-à-dire, 2,71 V. Ainsi la cathode sera le siège des réactions suivantes:

$$Na^+ + e = Na$$

$$Na + nHg = NaHg_n$$

et l'hydrogène ne se dégagera presque plus.

L'amalgame de sodium est retiré de l'électrolyseur et soumis à la décomposition par l'eau suivant la réaction:

$$NaHg_n + H_2O = NaOH + {}^1/_2H_2 + nHg.$$

Dans une cellule à cathode de mercure l'électrolyse se fait sous une tension de 4,3-4,4 V.

La cellule à cathode de mercure (fig. 105) se compose de deux parties: électrolyseur proprement dit *1* et « désintégrateur » *2*.

L'électrolyseur et le désintégrateur peuvent être soit séparés l'un de l'autre et communiquer par une tuyauterie, soit se trouver tous les deux dans une même enceinte. Dans les deux cas, l'électrolyseur *1* est une longue cuve rectangulaire fermée par un couvercle

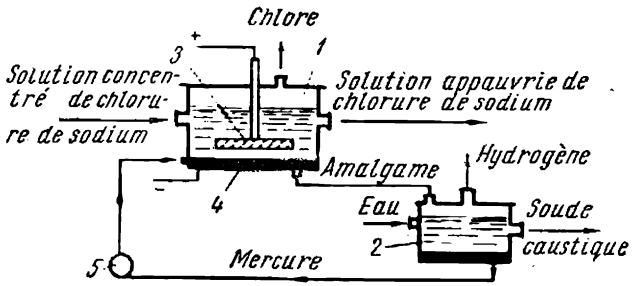


Fig. 105. Schéma d'électrolyse dans la cellule à cathode de mercure: *1* — électrolyseur; *2* — désintégrateur; *3* — anode en graphite; *4* — cathode de mercure; *5* — pompe centrifuge

qui porte les anodes en graphite *3*, sur la sole de la cuve légèrement inclinée en contact avec la barre cathodique se déplace une mince couche de mercure. Ainsi, la sole de la cuve constitue une cathode *4*. L'électrolyseur est alimenté par une solution concentrée de chlorure de sodium (310-315 g/l) dont la teneur en sel au cours de l'électrolyse baisse jusqu'à 260-270 g/l. A la sortie de l'appareil la solution appauvrie est déchlorée sous déchargement et par insufflation d'air comprimé, additionnée de sel jusqu'à saturation, purifiée d'impuretés (non indiqué sur le schéma) et remise dans l'électrolyseur. Le chlore est évacué par le couvercle de la cuve.

Les « désintégrateurs » *2* peuvent être horizontaux, soit verticaux. Les « désintégrateurs » horizontaux se présentent sous forme d'une goulotte rectangulaire fermée par un couvercle; on y introduit de l'eau et on évacue l'hydrogène. L'alcali s'écoule de la cuve d'une façon continue. Sur le fond de la goulotte, légèrement en pente, le mercure se déplace vers une pompe centrifuge *5* qui le ramène dans la cuve de l'électrolyseur.

Les caractéristiques de l'appareil sont les suivantes: tension —4,4 V; charge sur la cuve —200 000 A; température de l'électrolyte 70-80 °C; concentration de l'alcali 450-500 g/l; rendement moyen en courant 94-96 %; consommation d'énergie par 1 t de NaOH 3100-3200 kwh.

Du fait que la cathode de mercure est horizontale, l'encombrement de la cellule est assez important. Il existe des cellules dans lesquelles la cathode est constituée par des disques amalgamés verticaux. Bien que compactes, ces cellules sont assez compliquées constructivement et dans le travail.

En comparant les principales caractéristiques de ces deux types de cellules, on constate que par suite de la grande tension dans les cellules à cathode de mercure, la consommation d'énergie y est supérieure à celle des cellules à diaphragme. En outre la conduite des cellules à cathode de mercure est plus compliquée, les frais de leur installation plus élevés et les conditions de travail dans les ateliers où fonctionnent les cellules à mercure plus insalubres.

Cependant le principal avantage des cellules à mercure est la possibilité d'obtenir des lessives concentrées dépourvues de chlorure de sodium. De sorte que, chaque fois que l'on aura besoin d'un alcali pur (par exemple, pour préparer les fibres de viscose), on aura recours aux cellules à mercure. La demande en soude caustique allant en croissant, l'usage des cellules à mercure a pris une grande extension.

Dans les ateliers d'électrolyse les cellules sont alimentées par courant continu et sont montées en série. Le nombre de cellules dans une série dépend de la tension du courant fourni par le redresseur. En général, pour une source de courant continu de 240-280 V de tension la série se composera de 60-70 cellules.

Traitement des produits obtenus par électrolyse. La soude caustique sortant de l'électrolyseur à l'état de solution est concentrée dans des évaporateurs.

La soude des cellules à diaphragme contient 110-120 g/l de NaOH et 180-170 g/l de NaCl. Dans la lessive alcaline la solubilité du chlorure de sodium diminue avec la concentration de NaOH. Ainsi, à 20 °C, dans une lessive contenant 50 % (769 g/l) de NaOH, la solubilité de NaCl est de 13,9 g/l. C'est pourquoi au cours de l'évaporation des solutions électrolytiques des cellules à diaphragme parallèlement à la concentration il se produit également la cristallisation de chlorure de sodium. En pratique, après évaporation et fusion on obtient une soude contenant 92-94 % de NaOH et 2-3 % de NaCl. Le chlorure de sodium provenant de l'évaporation des lessives est réutilisé dans l'électrolyse.

L'hydrogène obtenu est envoyé à l'usager sans traitement préalable, ou rejeté dans l'atmosphère. Le chlore est saturé de vapeur d'eau qu'on élimine par sa déshydratation en deux stades. Tout d'abord le chlore est refroidi jusqu'à 20-30 °C sur des réfrigérants: à ruisselement, tubulaires ou de mélangeage pour condenser l'eau; ensuite la déshydratation se poursuit dans des tours à remplissage, arrosées d'huile de vitriol. Le chlore sec est envoyé aux ateliers d'utilisation par des conduites d'acier à l'aide de ventilateurs ou de compresseurs rotatifs (le chlore à l'état sec n'attaque pas le métal).

Certaines usines procèdent à la liquéfaction du chlore. Pour cela le chlore est liquéfié: 1) sous une pression de 10-12 atm et à la température ambiante, 2) à la pression atmosphérique et une basse température de —50 °C et 3) sous une pression de 3-6 atm et à une température comprise entre —5 et —25 °C. Le chlore liquide est mis en bouteilles d'acier, en fûts ou en citernes de capacité jusqu'à 50 t et expédié ainsi à l'usager.

3. Préparation de l'acide chlorhydrique

Propriétés et domaines d'application. L'acide chlorhydrique est une solution de gaz chlorhydrique dans l'eau.

Le gaz chlorhydrique est un gaz incolore; sa température de fusion est de —112 °C, celle d'ébullition de — 84 °C; il est facilement soluble dans l'eau ce qui dépend surtout de la température. Sous la pression de 760 mm Hg et à la température de 0 °C un litre d'eau dissout 525,2 l HCl (la solution contient 46,15 % en poids de HCl), et à 18 °C — 451,2 l HCl (la solution contient 42,34 % en poids de HCl).

Avec l'eau le gaz chlorhydrique donne un mélange azéotropique contenant sous la pression de 760 mm Hg 20,24 % HCl et bouillant à 110 °C.

Le gaz chlorhydrique est utilisé pour l'hydrochloruration des composés organiques: l'éthylène (préparation de chlorure d'éthyle C_2H_5Cl), l'acétylène (préparation de chlorure de vinyle CH_2CHCl), l'oxyde d'éthylène (préparation de l'éthylène chlorhydrine $OHCH_2CH_2Cl$), et pour d'autres synthèses de dérivés organiques chlorés.

L'acide chlorhydrique est employé pour la préparation de sels inorganiques (de zinc, de baryum), dans la métallurgie des métaux non ferreux, en galvanoplastie, pour l'hydrochloruration du monovinylacétylène (préparation du chloroprène $CH_2CClCHCH_2$), de l'acétylène (préparation du chlorure de vinyle CH_2CHCl); citons encore la fabrication des colorants d'aniline, l'hydrolyse de l'amidon (préparation de l'alcool), etc...

L'acide chlorhydrique est produit avec une teneur en HCl non inférieure à 31 %.

La préparation de l'acide chlorhydrique est réalisée en 2 stades: 1) préparation du gaz chlorhydrique et 2) absorption de ce dernier par l'eau. Les divers procédés de fabrication de l'acide chlorhydrique diffèrent uniquement par le mode de préparation du gaz chlorhydrique. Quant à l'absorption du gaz chlorhydrique elle ne dépend pas de son mode de préparation.

Préparation du gaz chlorhydrique par le procédé sulfurique. C'est un des plus anciens procédés de l'industrie chimique. Il est basé sur la réaction entre le chlorure de sodium et l'huile de vitriol:

$$2NaCl + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + HCl - 68{,}25 \text{ kJ}.$$

La réaction se fait dans des fours à moufle à 500-550 °C, avec formation d'un gaz contenant de 30-40 % de gaz chlorhydrique et de sulfate de sodium solide.

Synthèse du gaz chlorhydrique. La synthèse est réalisée à partir du chlore et de l'hydrogène obtenus au cours de l'électrolyse des solutions de chlorure de sodium. L'hydrogène brûle dans le chlore conformément à la réaction :

$$H_2 + Cl_2 \rightleftarrows 2HCl + 184{,}23 \text{ kJ}.$$

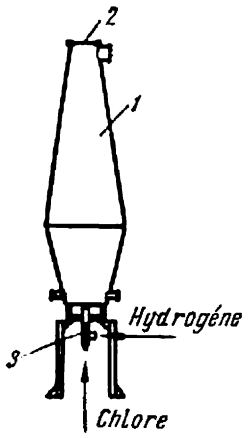


Fig. 106. Four du synthèse de gaz chlorhydrique : *1* — corps ; *2* — couvercle ; *3* — brûleur

Au compte de la chaleur de réaction, la température du flambeau d'hydrogène brûlant dans le chlore est d'environ 2300-2400 °C.

La combustion de l'hydrogène est douce, sans explosion. Dans le mélange des deux gaz l'hydrogène se trouve en excès de 5-10 %, ce qui permet d'utiliser presque tout le chlore. La réaction se fait dans un four représenté sur la figure 106. Le corps *1* en est en acier ; le four est fermé par un couvercle en amiante *2* qui, en cas d'explosion est expulsé au dehors. La partie inférieure du four est garnie de briques réfractaires et munie d'un brûleur *3*. Celui-ci comprend *2* tubes d'acier concentriques. Le chlore arrive par le tube intérieur, l'hydrogène par le tube extérieur.

Comparaison des modes de préparation du gaz chlorhydrique. Le procédé sulfurique présente certains inconvénients : 1) le gaz chlorhydrique ne renferme que 30-40 % HCl ne permettant de préparer qu'un acide chlorhydrique à 27,5 % HCl ; 2) le mélange gazeux contient des impuretés souillant l'acide chlorhydrique ; 3) dépense d'acide sulfurique et 4) frais de combustion pour le chauffage du four.

Par rapport au procédé sulfurique celui de synthèse à partir des éléments, est plus avantageux ; en effet, 1) on obtient un gaz chlorhydrique contenant jusqu'à 80-90 % HCl ce qui permet de préparer un acide chlorhydrique de concentration supérieure à 31 % ; 2) l'acide obtenu est très pur. En l'absorbant par l'eau distillée on obtient un acide chlorhydrique chimiquement pur ; 3) il n'y a plus besoin d'acide sulfurique et 4) la réaction se fait sans apport de combustible.

Grâce aux avantages de la préparation du gaz chlorhydrique par le procédé de synthèse celui-ci a presque entièrement supplanté le procédé sulfurique.

A l'heure actuelle des quantités considérables de gaz chlorhydrique s'obtiennent dans les usines de synthèse organique en tant que sous-produit.

L'absorption du gaz chlorhydrique par l'eau est réalisée dans des absorbeurs en matière résistant à l'action de l'acide chlorhydri-

que: céramique, quartz, matières plastiques (phaolite, vinyplaste). Les plus employés sont les absorbeurs en matière plastique.

La dissolution du gaz chlorhydrique dans l'eau se fait avec dégagement de chaleur et s'accompagne de la formation d'hydrates.

Autrefois on estimait que si la chaleur de dissolution n'est pas éliminée au fur et à mesure, la température de l'acide formé augmentant empêchait d'obtenir un acide de concentration supérieure à celle du mélange azéotropique, soit 20, 24 % HCl. C'est pourquoi pour recueillir un acide plus concentré on cherchait à éliminer le plus possible de chaleur produite pendant la réaction.

L'installation comprenait donc pour chaque four, de 30 à 40 absorbeurs en céramique. Il est évident qu'une telle installation était particulièrement volumineuse et encombrante.

En U.R.S.S., A. M. Gasparian a proposé une méthode d'absorption du gaz chlorhydrique sans éliminer la chaleur de dissolution de HCl (absorption adiabatique).

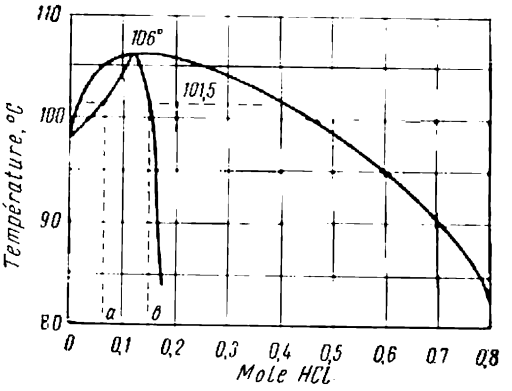


Fig. 107. Courbes composition—température d'ébullition du système HCl—H_2O

La dissolution de HCl est réalisée dans des conditions adiabatiques. A mesure que l'acide se forme, la température s'élève, ainsi que la tension des vapeurs de l'acide, ce qui détermine une abondante évaporation d'eau. Ainsi la chaleur de la dissolution de HCl est utilisée pour évaporer l'eau ce qui, dans des conditions adiabatiques, entraîne l'abaissement de la température.

La température d'ébullition de l'acide chlorhydrique en fonction de sa concentration sous la pression de 700 mm Hg est représentée sur la figure 107. Elle est maximum pour une teneur de 20 % HCl (ou 0,13 mole) et correspond à peu près à 106 °C. Si, au cours de l'ébullition la température baisse, par exemple, jusqu'à 101,5 °C, la concentration de l'acide peut diminuer (point « *a* ») soit augmenter (point « *b* ») selon la composition de la phase gazeuse. Si, dans la phase gazeuse la quantité de gaz chlorhydrique est supérieure à celle du mélange azéotropique, la concentration de l'acide augmentera ou diminuera dans le cas contraire. Les gaz envoyés des fours dans les absorbeurs sont généralement concentrés; par conséquent, dans des conditions d'absorption adiabatique on obtient un acide concentré. Le processus continu d'absorption à contre-courant se fait dans des colonnes d'absorption qui, pour obtenir un acide à 27,5 % HCl, doivent être munies de 4 plateaux théoriques, et pour un acide à 31 %

HCl, de 5 plateaux. Dans l'industrie on utilise surtout des colonnes d'absorption à remplissage. Ainsi avec une colonne de 0,45 m de diamètre et de 6,4 m de hauteur on peut obtenir à partir d'un gaz chlorhydrique de synthèse jusqu'à 30 t d'acide chlorhydrique à 31 % HCl par 24 heures.

4. Electrolyse des masses fondues. Préparation de l'aluminium

Par l'électrolyse des solutions aqueuses on peut obtenir seulement des substances dont le potentiel de dépôt à la cathode est plus positif que celui de l'hydrogène. En particulier, les métaux électronégatifs, tels que lithium, potassium, calcium, sodium, magnésium, aluminium, etc... ne pourront pas être obtenus des solutions aqueuses sur des cathodes solides, de sorte qu'industriellement on ne les prépare que par électrolyse des sels, oxydes, hydroxydes ou des mélanges fondus. Les métaux que l'on obtient ainsi sont le plus souvent à l'état fondu.

En général les électrolytes fondus obéissent aux mêmes lois électrochimiques que les solutions aqueuses, bien qu'il y ait des traits qui leur sont particuliers.

L'électrolyse des masses fondues est réalisée à haute température provenant de la chaleur de joule qui se dégage au passage du courant continu à travers l'électrolyte. Par conséquent, l'énergie électrique est utilisée dans ce cas pour: décomposer la substance, fondre l'électrolyte et compenser les pertes de chaleur.

La plus basse température possible de l'électrolyse est limitée par la solidification de l'électrolyte ou du métal. Pour pouvoir mener l'électrolyse à des températures relativement basses, on utilise des électrolytes sous forme de mélanges complexes constituant des eutectiques facilement fusibles. Les températures employées sont pratiquement comprises entre 310 et 1400 °C.

L'aluminium est un métal léger, dont la densité à 20 °C est égale à 2,7 g/cm^3; point de fusion: 660 °C; celui d'ébullition: 2500 °C. Il possède une grande conductibilité électrique et thermique. Dans un milieu oxydant tel que l'air il s'oxyde en se recouvrant d'une mince pellicule qui lui confère des propriétés anticorrosives. L'aluminium résiste à l'action de l'acide nitrique et des acides organiques.

Pour communiquer à l'aluminium une plus forte résistance mécanique et le rendre plus apte au formage on le fond avec d'autres métaux. Les alliages les plus utilisés sont ceux avec le cuivre, le magnésium et le manganèse (duralumin) ainsi qu'avec le silicium (alpax).

Grâce à sa grande légèreté jointe à une solidité et une conductibilité électrique et thermique remarquables, l'aluminium et ses al-

liages constituent un matériau de construction de première importance dans les industries aéronautiques, de l'automobile, des moyens de transport, électriques, des moteurs à explosion, etc... Dans l'industrie chimique l'aluminium est utilisé pour la fabrication de tuyaux, de réservoirs, de divers appareillages.

La préparation de l'aluminium se fait à partir de l'alumine (Al_2O_3) dont la fabrication a été examinée au chapitre XII. Dans le cas présent, il est indispensable que l'alumine soit très pure, car les moindres impuretés peuvent entraver la marche normale du processus.

La préparation de l'aluminium se fait de l'alumine dissoute dans la cryolithe Na_3AlF_6. L'emploi de la cryolithe en tant que solvant de l'alumine est justifié par le fait qu'elle: dissout assez bien Al_2O_3; ne possède pas d'ions plus positifs que l'aluminium; étant assez conductible, assure en même temps le dégagement de la chaleur de joule nécessaire pour fuser l'électrolyte; forme avec l'alumine des alliages dont la température de fusion est bien inférieure à celle de l'alumine pure (2050 °C). D'après le diagramme de fusion du système Na_3AlF_6 — — Al_2O_3, établi par P. P. Fédotiev et V. P. Iliinsky (fig. 108) on voit que pour une cryolithe à 15 % d'alumine la température de fusion de l'électrolyte devient 935 °C. Industriellement l'électrolyse est menée avec une teneur de Al_2O_3 dans la cryolithe de 10 à 12 % à 950-1000 °C.

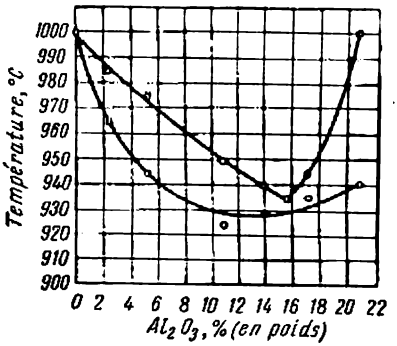


Fig. 108. Diagramme de fusion du système Na_3AlF_6 — Al_2O_3

La cellule à anodes grillées pour l'électrolyse de l'alumine dissoute dans un électrolyte fondu (fig. 109) se présente sous forme d'une cuve métallique ouverte *1* de section rectangulaire isolée intérieurement par des briques réfractaires *2* et des plaques de charbon *3*. La sole de la cuve *4* couverte de blocs de charbon, est réliée à une barre d'amenée de courant *5* et forme une cathode. Au-dessus de la cuve sont suspendues des anodes de charbon grillées *6* baignant partiellement dans l'électrolyte.

D'après P. P. Fédotiev, l'alumine en électrolyte fondu dissocie en ions Al^{3+} et AlO_3^{3-}. Sous l'effet du courant continu qui traverse la masse de l'électrolyte et maintient l'alumine à l'état de fusion, les ions Al^{3+} se déchargent à la cathode en donnant du métal fondu:

$$Al^{3+} + 3e = Al.$$

A la température de l'électrolyse voisine de 1000 °C, la densité de l'aluminium est égale à 2,35 g/cm³, tandis que celle de la cryo-

lithe, contenant 10 % d'alumine, n'est que de 2,03 g/cm³, par conséquent étant plus lourd l'aluminium se rassemble au fond de la cuve.

A l'anode se déchargent les ions AlO_3^{3-} avec formation de Al_2O_3 et d'oxygène:

$$2AlO_3^{3-} - 6e = Al_2O_3 + 1{,}5\ O_2.$$

L'oxygène qui se dégage à l'anode oxyde cette dernière et pour la remplacer on doit arrêter toute l'installation, ce qui est non seulement peu pratique mais contraire aux conditions technologiques du processus.

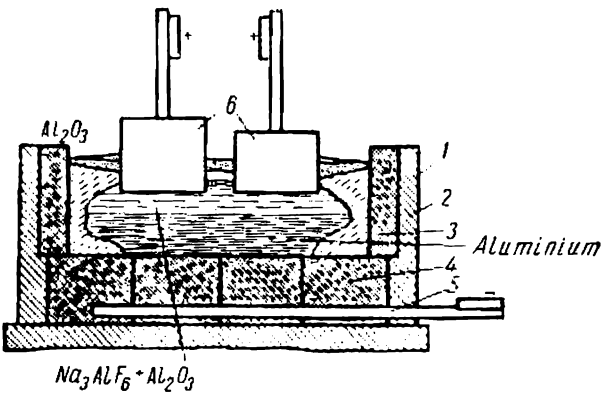


Fig. 109. Electrolyseur à anodes grillées: *1* — enveloppe; *2* — revêtement réfractaire; *3* — plaques de charbon; *4* — sole; *5* — barre d'amenée de courant cathodique; *6* — anodes

La tension de la cellule est en moyenne de 5 V, sa charge de 40 à 150 000 A, le rendement en courant 88-90 %, la consommation d'énergie de 15 à 20 000 kwh par tonne d'aluminium produit.

Les cellules à anodes continues (fig. 110), fonctionnant sans renouvellement de ces dernières, ont presque complètement supplanté les cellules à anodes grillées. Le corps de la cellule *1* est garni intérieurement de briques réfractaires *2* et de plaques de charbon *3*. La sole constitue une cathode; elle est recouverte de blocs de charbon *4* en contact avec une barre d'amenée de courant en acier *5*. Sur un cadre situé au-dessus de la cellule est fixée l'anode continue *7*. Celle-ci est constituée par une virole en aluminium *8* chargée de la pâte anodique *9* (mélange d'anthracite, de coke, de goudron et de poix). A la partie supérieure de la virole la pâte a une consistance plastique, tandis qu'en bas, où règnent de hautes températures, elle se trouve à l'état dur. A mesure que l'anode brûle, elle est abaissée par un dispositif spécial installé sur le cadre, se fritte et se transforme en bloc de charbon. On prolonge l'électrode en la rechargeant d'une nouvelle pâte. Le courant est amené vers l'anode

à l'aide des barres *10* par des goujons en acier *11* enfoncés dans le corps même de l'anode. A mesure que l'anode brûle, les goujons inférieurs sont enlevés et engagés dans le rang supérieur. Ainsi la combustion des électrodes se fait en continu.

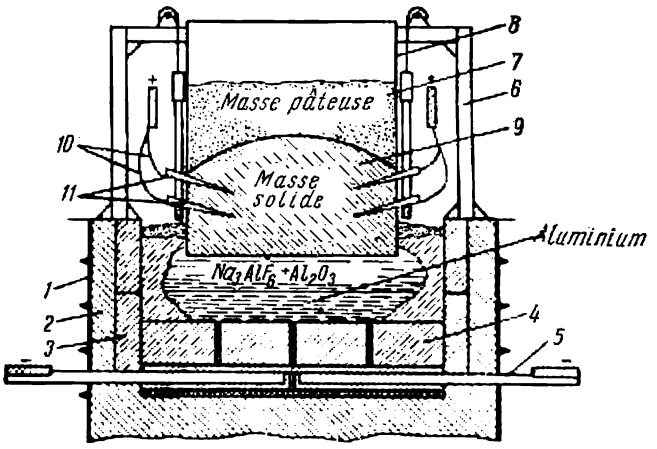


Fig. 110. Electrolyseur à anodes continues: *1* — corps; *2* — revêtement réfractaire; *3* — plaques de charbon; *4* — blocs de charbon; *5* — barre d'amenée du courant à la cathode; *6* — cadre; *7* — anode; *8* — virole en aluminium; *9* — pâte anodique; *10* — barres d'amenée de courant; *11* — goujon en acier

L'aluminium est retiré de la cuve une fois tous les 3-4 jours soit par coulée en siphon en fonte dans une poche placée en dehors de la cellule à un niveau inférieur à celui du métal fondu, soit par aspiration dans une poche se trouvant sous vide. L'aluminium est refondu ensuite en lingots. De meilleures qualités d'aluminium contiennent jusqu'à 99,8 % Al, le reste étant constitué par du fer et du silicium. Pour obtenir du métal à 99,99 % Al on soumet l'aluminium ordinaire au raffinage.

CHAPITRE XIV

INDUSTRIES ÉLECTROTHERMIQUES

On désigne sous le terme d'industries électrothermiques les industries utilisant la chaleur fournie par le courant électrique dans des fours électriques de types divers.

Par rapport aux autres modes de chauffage, le chauffage électrique présente un certain nombre d'avantages: 1) possibilité d'atteindre des températures élevées de l'ordre de 3500 °C; 2) rapidité du chauffage; 3) dans la plupart des cas le rendement thermique des installations est nettement meilleur; 4) possibilité d'obtenir le dégagement de la chaleur dans le corps chauffé (par exemple, four à chauffage direct); 5) le corps chauffé n'est plus souillé par les produits de la combustion; 6) l'automation facile du processus. Par suite de ces divers avantages, le chauffage par courant électrique a trouvé une large application dans de nombreuses industries variées.

En métallurgie, notamment, les procédés électrothermiques sont utilisés pour la préparation d'aciers spéciaux, de ferro-alliages, de métaux non ferreux et de métaux rares. Outre les métaux on prépare dans les fours électriques des substances non métalliques, telles que: carbure et cyanamide de calcium, carbure de silicium, carbure de bore, électrocorindon, phosphore, sulfure de carbone, ozone, acétylène (par électrocracking du méthane), verre quartzeux, matériaux fondus ou agglomérés résistant aux hautes températures et aux acides, graphite, etc...

Dans l'industrie électrothermique on utilise des fours de diverses puissances depuis quelques centaines jusqu'à 40-50 000 kw.

Tous les procédés électrothermiques sont de gros consommateurs d'énergie électrique. Ainsi, pour préparer 1 t de produit la consommation de courant en kwh sera:

carbure de calcium (à 80 %)	2700-3200 kwh/t
phosphore	13 000-20 000 kwh/t
carbure de silicium . . .	9000-12 000 kwh/t
électrocorindon	1900-3200 kwh/t

En raison des quantités considérables d'énergie qu'éxigent les procédés électrothermiques, ceux-ci ne pourront être utilisés que

là où le courant électrique est abondant et bon marché. A l'heure actuelle grâce aux énormes disponibilités d'énergie électrique, des centaines de fours ont trouvé leur application dans les diverses branches d'industries.

1. Fabrication du carbure de calcium

Propriétés et utilisations. Le carbure de calcium chimiquement pur se présente sous forme de cristaux incolores de densité 2,22 g/cm^3.

Par action de l'eau sur le carbure de calcium on obtient de l'acétylène :

$$CaC_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + C_2H_2.$$

L'acétylène, une des matières premières les plus importantes pour la synthèse des substances organiques était, jusqu'à ce jour, préparé principalement à partir du carbure de calcium. Depuis quelque temps la préparation de C_2H_2 à partir du méthane et d'autres hydrocarbures gazeux tend à se développer de plus en plus (chapitre XVIII). En dehors de l'industrie de la synthèse organique l'acétylène est largement utilisé pour la coupe et la soudure des métaux.

A partir du carbure de calcium on prépare aussi la cyanamide et le cyanure de calcium, le carbure de calcium étant utilisé en métallurgie comme désoxydant.

La qualité d'un carbure de calcium est déterminée par le volume (en litres) d'acétylène se dégageant par décomposition de 1 kg de carbure dans les conditions normales. Ce volume est appelé litrage. Le litrage théorique du carbure de calcium s'élève à 346,8 l/kg ; alors que dans la pratique, par suite de la présence de diverses impuretés, ce litrage varie entre 250 et 280 l/kg.

Etude théorique de la préparation du carbure de calcium. Le carbure de calcium est obtenu par réduction de l'oxyde de calcium par le carbone conformément à la réaction :

$$CaO + 3C \rightleftarrows CaC_2 + CO - 452 \text{ kJ}.$$

Dans le système CaO — C — CaC_2 — CO il y a 4 phases (ϕ) dont trois solides (CaO, C, CaC_2) et une gazeuse (CO), ainsi que 3 composants indépendants (CaO, C, CO) — k. D'après la règle des phases de Gibbs le nombre de degrés de liberté (c) d'un système (chapitre IV, formule 26) est donné par l'équation :

$$c = k - \phi + 2.$$

Pour la réaction de préparation du carbure de calcium ce nombre sera :

$$c = 3 - 4 + 2 = 1.$$

Par conséquent, le système est monovariant, ce qui revient à dire que sans modifier le nombre de phases il sera possible dans certaines

limites de modifier un des paramètres du système. Ce paramètre sera la température, et à chaque valeur de celle-ci correspondra une pression déterminée de CO, qui augmentera avec la température. Dans le cas où cette pression dépassait une certaine limite, la réaction se ferait en sens contraire. A une température supérieure à 1600 °C, la chaux et le carbure se dissolvent réciproquement en formant une masse en fusion. A ce moment le système sera constitué de 3 phases: une liquide (CaC_2 — CaO), une solide (carbone) et une gazeuse (CO); le nombre de degrés de liberté devient alors:

$$c = 3 - 3 + 2 = 2.$$

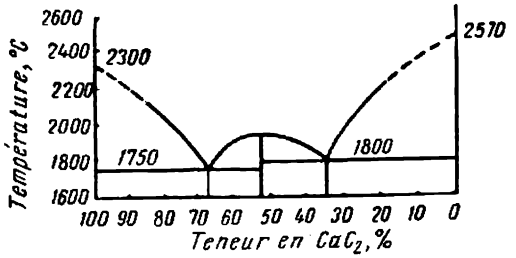


Fig. 111. Diagramme de fusion du système CaC_2 — CaO

Dès lors le sens de la réaction va dépendre non seulement de la température, mais également de la concentration de CaC_2 dans le bain fondu. A une température donnée le carbure de calcium se formera aussi longtemps que ne s'établisse l'équilibre du rapport $\frac{CaC_2}{CaO}$. Avec l'augmentation de la température l'équilibre se déplacera dans le sens de la formation de CaC_2 jusqu'à évaporation et décomposition à environ 2200 °C du carbure de calcium.

En pratique, pour réduire la consommation d'énergie électrique la réaction est menée à une température comprise entre 1900 et 2000 °C. Cela est rendu possible par le fait que d'après le diagramme de fusion du système CaC_2 — CaO (fig. 111) le carbure donne avec l'oxyde de calcium deux mélanges eutectiques. Généralement, la réaction est réalisée dans la zone du premier mélange eutectique (température de 1750 °C, teneur en CaC_2 — 68 %); c'est pourquoi la chaux en tant qu'impureté est toujours présente dans le carbure de calcium technique. Celui-ci est de couleur allant du gris clair au noir selon sa teneur en carbone.

Le carbure de calcium est préparé à partir de la chaux (CaO) et de substances carbonées (anthracite, coke ou leurs mélanges). Les substances carbonées ainsi que la chaux devront contenir le moins possible d'impuretés.

Par broyage et mélangeage de ces corps on obtient une charge (lit de fusion) qui contient généralement un excès de substances carbonées.

Le carbure de calcium est préparé dans des fours électriques continus à chauffage direct (chapitre VII) de deux types: fours monophasés et fours triphasés. Généralement les fours à carbure de grande puissance sont du type triphasé, à cuve rectangulaire ou elliptique

dans laquelle les électrodes continues forment des rangées. La puissance des fours à carbure actuels atteint 30-40 000 kw.

Une grande extension ont pris les fours semi-fermés, dont la cuve n'est pas entièrement recouverte par la voûte. En effet, dans les fours fermés la voûte peut à la longue s'user sous l'effet des hautes températures et ensuite, en cas d'aspiration accidentelle d'air, il peut se produire une explosion.

Le four à carbure (fig. 112) est constitué d'une enveloppe en acier doublée intérieurement de briques réfractaires. La sole du four est

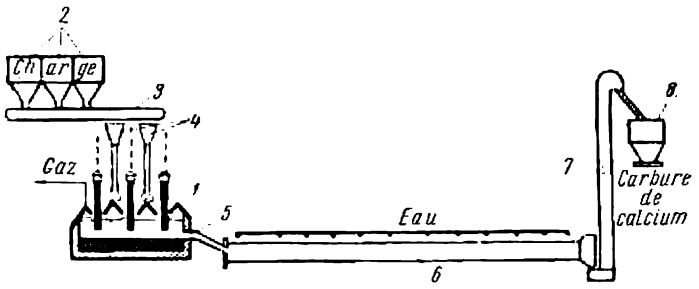


Fig. 112. Schéma de la fabrication du carbure de calcium: *1* — four électrique; *2* — silos; *3* — transporteur; *4* — manches d'alimentation; *5* — trou de coulée; *6* — tambour rotatif; *7* — élévateur; *8* — silo de stockage

en briques réfractaires recouvertes de blocs de charbon et présente une légère pente vers le trou de coulée *5*. Par le haut on a placé dans le four trois électrodes. Des carneaux refroidis à l'eau sont fixés à la voûte destinés à l'aspiration du gaz. Le four travaille en continu. Le mélange constituant le lit de fusion est périodiquement versé du silo *2* sur le transporteur *3* qui l'amène vers les manches d'alimentation *4*. Ces manches sont mobiles et se déplacent au-dessus du four alimentant ainsi ses différents secteurs. Le carbure fondu s'échappe périodiquement dans de grandes lingotières par le trou de coulée *5*. Après refroidissement les pains de carbure sont dirigés vers l'atelier de concassage qui se fait dans une atmosphère de gaz inerte, l'azote. Il est d'ailleurs plus pratique de couler le carbure dans un tambour rotatif en acier *6* soufflé par l'azote et refroidi extérieurement. Dans ce cas on réalise en même temps la granulation et le refroidissement du carbure. A la sortie du tambour le carbure à l'aide d'un élévateur est monté dans un silo de stockage *8*.

Les gaz de four à carbure ont une température de 600-700 °C et recèlent: de CO (65—70 %), H_2 (8-15 %), CO_2 (4-6 %), O_2 (0,5-1,5 %) et azote. Leur pouvoir calorifique atteint 9400 kJ/m³. Par tonne de carbure fabriqué on obtient 150 à 250 m³ de gaz qui peut être utilisé pour la synthèse de produits à base d'oxyde de carbone et d'hydrogène ou en tant que carburant.

Les consommations de matière première par tonne de carbure de calcium (avec un litrage 250 l/kg) sont en moyenne: chaux — 950 kg coke et anthracite — 500 kg, énergie électrique — 2700 à 3200 kwh.

A l'heure actuelle certaines usines travaillent sur des fours à carbure du type fermé avec refroidissement de la voûte. Dans ce cas la cuve tourne lentement sur son axe, ce qui permet un mélange convenable des matières, favorise la formation du carbure de calcium, évite l'accrochage de la charge et l'accumulation du carbure au fond de la cuve. Les fours fermés permettent d'utiliser les gaz formés et d'améliorer les conditions de travail dans les ateliers de carbure.

2. Transformation du carbure en cyanamide de calcium

Cette transformation est basée sur l'azotation du carbure de calcium pulvérisé dans un four électrique suivant la réaction:

$$CaC_2 + N_2 = CaCN_2 + C + 293 \text{ kJ.}$$

La cyanamide de calcium chimiquement pure est une substance blanche cristalline renfermant 34,98 % d'azote. Le produit technique est coloré par des impuretés carbonées en gris foncé et recèle de 18 à 24 % d'azote. La cyanamide est employée en agriculture comme engrais azoté, comme herbicide (destruction des mauvaises herbes), comme agent de défoliation (élimination au moment de la récolte des feuilles du cotonnier, de la betterave, etc...). En dehors de l'agriculture la cyanamide est utilisée pour la préparation des cyanures: cyanure fondu, dicyandiamine, mélamine, thio-urée, etc...

La cyanamide de calcium est obtenue principalement dans des fours électriques à chauffage indirect (chapitre VII) par passage d'azote particulièrement pur à travers le carbure de calcium. La réaction se fait vers 1000-1100 °C. Afin de réduire la température du processus on ajoute au mélange de faibles quantités d'activeurs sous forme de $CaCl_2$ et de CaF_2. Une fois la réaction achevée on laisse refroidir au four le bloc de cyanamide formé qui est ensuite retiré et broyé.

3. Préparation du phosphore

Propriétés et utilisation du phosphore. Le phosphore se rencontre dans la nature sous plusieurs formes allotropiques différentes dont les deux plus courantes sont le phosphore blanc et le phosphore rouge. Le phosphore blanc (appelé aussi phosphore jaune) a une densité de 1,8 g/cm^3, une température de fusion 44 °C et une température d'ébullition 281 °C. Il est pratiquement insoluble dans l'eau, mais soluble dans le sulfure de carbone, le benzène, le toluène. C'est un

poison très violent, à odeur spécifique; il est luminescent dans l'obscurité et doit être conservé à l'abri de la lumière. Le phosphore blanc possède une grande affinité chimique: il est très facilement oxydé par l'oxygène, le chlore, le soufre, forme un grand nombre de composés divers. Par chauffage à l'abri de l'air il se transforme en phosphore rouge, beaucoup plus stable. Le phosphore rouge est un corps brun-rouge, de densité 2,3 g/cm^3; il est insoluble dans le sulfure de carbone et dans la plupart des solvants habituels; il est beaucoup moins actif du point de vue chimique que le phosphore blanc.

Le phosphore est utilisé pour la préparation de l'acide phosphorique et de ses sels, de produits toxiques contre les insectes nuisibles en agriculture, d'alliages au phosphore, de substances fumigènes et incendiaires, pour la fabrication des allumettes.

Bases de préparation du phosphore. Le procédé principal de préparation du phosphore consiste à réduire dans un four électrique le phosphate de calcium au carbone en présence de silice:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 5C + nSiO_2 = P_2 + 3[CaO\ n\ SiO_2] + 5CO - Q.$$

Le phosphore est obtenu sous forme gazeuse d'où le terme de sublimation donnée à ce procédé.

Le rôle de la silice que l'on introduit dans le lit de fusion est d'abaisser la température de réaction grâce à la formation de mélanges eutectiques et de scories à bas point de fusion.

La chaleur de réaction dépend de la quantité de SiO_2 dans la charge pour $n = 3$, $Q = 1530$ kJ.

La matière première contient toujours un peu d'impuretés sous forme de Al_2O_3, Fe_2O_3 qui, comme SiO_2, forment avec CaO des mélanges eutectiques et abaissent la température de la réaction, augmentent sa vitesse et donnent également des scories à bas point de fusion. Fe_2O_3 est réduit partiellement par le carbone jusqu'au stade de fer élémentaire:

$$Fe_2O_3 + 3C = 2Fe + 3CO \ldots$$

qui, avec le phosphore, donne du phosphure de fer Fe_3P (ferrophosphore) s'accumulant sur la sole du four.

La sublimation du phosphore se fait généralement vers 1400-1600 °C.

La matière première utilisée pour la préparation du phosphore est constituée par les phosphates naturels apatites et phosphorites, le coke ou l'anthracite. Pour obtenir des scories de composition bien déterminée on introduit dans le mélange à traiter du sable ou du quartz concassé dont la quantité sera fonction de celle de la silice contenue dans la matière première. Etant donné que le processus est hétérogène, la matière première doit être réduite en morceaux de dimensions comprises entre 5 et 60 mm et convenablement mélangée. Pour que la réduction se fasse le plus complètement possible il faut que le mélange à traiter contienne un excès de matière carbonée (environ 10 %).

La préparation du phosphore se fait dans des fours électriques à chauffage direct (chapitre VII) de deux types différents : monophasés et triphasés à électrodes grillées ou continues.

La particularité des fours de sublimation du phosphore est qu'ils sont du type fermé ; cela pour éviter les pertes de vapeur de phosphore, la dilution des gaz et l'oxydation du phosphore par l'air pouvant être accidentellement aspiré dans le four. Pour éviter ce dernier inconvénient on maintient à l'intérieur du four une légère surpression de 15 à 30 mm d'eau. La seconde particularité de ces fours est qu'ils possèdent une cuve profonde. Cette disposition est rendue nécessaire, d'une part, pour dépoussiérer par filtration les gaz traversant le lit de fusion et, d'autre part, pour obtenir leur refroidissement vers 300-350 °C.

Le four à phosphore possède une enveloppe métallique garnie intérieurement de briques réfractaires. Dans la zone réactionnelle les parois et la sole du four sont revêtues de blocs de charbon. Les cathodes y sont engagées par la voûte dans laquelle se trouvent des trémies d'alimentation. Les gaz formés au cours de la réduction des phosphates naturels sont évacués continuellement par des carneaux situés à la partie supérieure des parois frontales du four. Les scories et le ferrophosphore sont périodiquement coulés dans des poches par le trou de coulée.

Par ce procédé on obtient jusqu'à 2500 m^3 de gaz constitué de phosphore : 300-350 g/m^3, d'oxyde de carbone : 85-90 %, de gaz carbonique : moins de 1 % de SiF_4, PH_3, etc : de 0,2 à 0,6 % et jusqu'à 10 t de scories contenant près de 48 % de CaO, 38-39 % de SiO_2, 5 % Al_2O_3 et autres substances par tonne de phosphore produit.

La puissance des fours modernes de sublimation du phosphore peut atteindre 40 000 kw.

La plus grande part des frais de fabrication du phosphore revient à l'énergie électrique. Par conséquent, ce procédé ne sera vraiment intéressant que lorsqu'on aura du courant éléctrique abondant et bon marché. Sinon, la sublimation du phosphore est assez économique dans un haut fourneau. Dans ce cas la chaleur nécessaire pour la réduction du phosphate est fournie par la combustion du coke incorporé dans la charge.

Le phosphore est obtenu par refroidissement et condensation des gaz (fig. 113) sortant du four *1* à environ 300 °C. Au préalable les gaz sont dépoussiérés en passant sur des électrofiltres chauffés *2* et envoyés ensuite dans des condenseurs à mélange direct *3* où ils sont refroidis par circulation d'eau. Le phosphore se dégage au cours de la condensation des gaz. Les condenseurs ont des arbres à disques plongeant partiellement dans l'eau ; les disques projettent l'eau augmentant ainsi la surface de contact entre les phases. Les condenseurs sont en communication avec des collecteurs *4* où le phosphore s'écoule après la condensation. Quant aux gaz sortant des condenseurs ils contiennent jusqu'à 90 % de CO et peuvent être utilisés soit

pour des réactions de synthèse, soit comme combustible aux foyers.

Le phosphore est utilisé essentiellement pour la préparation du phosphore rouge, de l'acide phosphorique et de ses sels. La transformation du phosphore blanc en phosphore rouge à moindre affinité

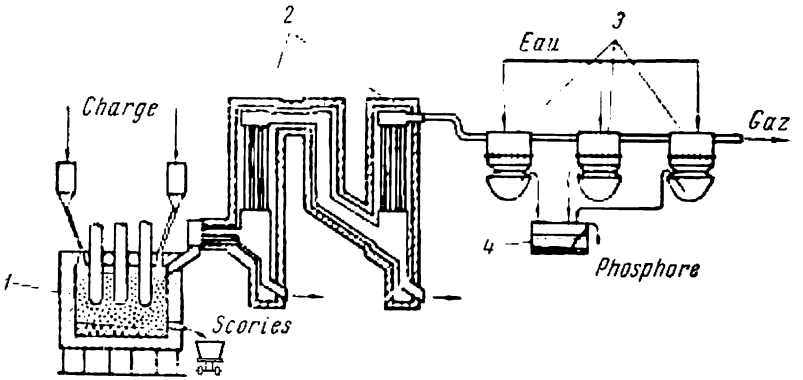


Fig. 113. Schéma de la préparation du phosphore: *1* — four électrique; *2* — électrofiltre; *3* — condenseurs à mélange direct; *4* — collecteur de phosphore

chimique est obtenue par combustion prolongée du phosphore blanc à l'abri de l'air à 270-340 °C.

4. Fabrication de l'acide phosphorique par voie thermique

L'acide phosphorique par voie thermique est obtenu en partant du phosphore blanc. Le phosphore brûle et se transforme en P_2O_5:

$$2P_2+5O_2=2P_2O_5.$$

Ensuite l'anhydride phosphorique réagit avec l'eau à 200-500 °C et donne de l'acide métaphosphorique:

$$P_2O_5+H_2O \rightleftarrows 2HPO_3$$

qui par refroidissement s'hydrate et se transforme en acide orthophosphorique:

$$HPO_3+H_2O \rightleftarrows H_3PO_4.$$

Par le procédé thermique on obtient un acide phosphorique pur à 60-69 %.

Comme nous l'avons déjà signalé, les gaz sortant d'un four électrique renferment principalement du phosphore et de l'oxyde de carbone. En traitant ces gaz en un ou deux stades, on peut préparer de l'acide phosphorique.

Le procédé à un seul stade consiste à faire brûler les gaz phosphorés dans une chambre de combustion dans laquelle on injecte une quantité suffisante d'air. Parallèlement à l'oxydation du phosphore en P_2O_5 l'oxyde de carbone est brûlé. A la sortie de la chambre de combustion les gaz chauds passent dans une tour arrosée d'eau, où se forme un acide phosphorique à l'état de brouillard récupéré ensuite sur des électrofiltres.

Le procédé à deux stades consiste d'abord à condenser des gaz le phosphore qu'on brûle ensuite à l'état fondu. L'absorption par l'eau de l'anhydride phosphorique formé donne de l'acide phosphorique.

L'oxydation du phosphore par l'eau peut également avoir lieu sous pression suivant la réaction:

$$P_4 + 10H_2O = 2P_2O_5 + 10H_2.$$

Dans ce cas en plus de l'anhydride phosphorique il se forme aussi de l'hydrogène nécessaire pour effectuer diverses synthèses. L'oxydation du phosphore est réalisée vers 1000° en présence de phosphorite comme catalyseur, ou à une température comprise entre 650 et 800 °C en présence de platine, de palladium ou de cuivre.

L'acide obtenu par voie thermique est plus concentré et plus pur que celui préparé par sublimation; en outre on n'a plus besoin d'acide sulfurique ni d'autres acides; la qualité de l'acide phosphorique ne dépend plus de la composition de matière première (phosphates); toutefois son prix de revient est plus élevé. L'acide phosphorique obtenu par voie thermique est surtout utilisé là où l'on a besoin d'un acide très pur: synthèse de matières organiques, industrie alimentaire, préparation d'aliments pour le bétail, etc...

CHAPITRE XV

TECHNOLOGIE DES SILICATES

1. Production et utilisation des silicates

L'industrie des silicates se subdivise en une série d'industries tout à fait indépendantes les unes des autres et dont les plus importantes sont l'industrie de la céramique, des matériaux réfractaires, industrie des liants et l'industrie du verre.

Le principal problème qui se pose à la technologie des silicates est la synthèse de divers minéraux soit à l'état pur, soit à l'état de leurs divers mélanges, la fabrication du verre et des nombreux produits à base de ces minéraux et du verre. Les matériaux et les produits fabriqués à partir des silicates possèdent des propriétés très intéressantes. Ces propriétés sont dues à la particularité de structure de leurs molécules, constituées principalement par le groupement tétraédrique $[SiO_4]^{-4}$. Ce groupement est caracterisé par la solidité des liens qui existent entre les ions Si^{4+} et O^{2-} communiquant à la plupart des silicates une grande dureté et une grande résistance à la fusion. En outre, ce qui caractérise encore la plupart des silicates c'est leur résistance chimique et thermique, la facilité de leur obtention et, par conséquent, leur prix de revient peu élevé.

L'industrie des silicates utilise une matière première qui est très repandue dans la nature sous forme de gisements d'argile, de mergel *, de calcaire, de craie, de dolomite, de sable quartzeux, de tuf, de tripoli, de quartzite, de spathfluor, de néphéline, etc... En dehors de matériaux naturels, l'industrie des silicates utilise également divers matériaux artificiels ou de synthèse préparés par l'industrie chimique: soude, borax, sulfate de sodium, oxydes et composés de divers métaux, etc... De même un certain nombre de produits de déchets provenant des industries métallurgiques de métaux ferreux et non ferreux, des industries chimiques, tels que les scories de haut-fourneau,

* On désigne ainsi des roches sédimentaires intermédiaires entre le calcaire ou la dolomite et l'argile, contenant de 50 à 80 % de $CaCO_3$ et de $MgCO_3$ et de 20 à 50 % d'un matériau argilo-sableux.

les cendres des schistes, les boues à néphéline de l'industrie de l'alumine, etc... peuvent constituer des produits de base pour la préparation des silicates.

Par la diversité des produits que fabrique l'industrie des silicates son rôle économique est considérable. C'est elle qui nous fournit les divers matériaux de construction: ciment, verre, briques, tuiles, matériaux de revêtement, réfractaires, isolants divers (électriques, acoustiques, thermiques), matériaux à grande résistance chimique; matériel pour les industries électriques, de la radio, de la télévision, d'optique; matériel et fourniture de laboratoire et pour l'industrie chimique; vaisselle, objets d'art, articles de ménage, etc...

Ces dernières années l'industrie des silicates a lancé sur le marché de nouveaux materiaux de construction et d'articles divers: matériaux de construction en silicate fondu, matériel pour l'industrie chimique, matériaux à base de verre et de matières plastiques, polymères silicons... Mais un des plus importants produits de l'industrie des silicates est, sans aucun doute, le ciment, dont le tonnage atteint des chiffres considérables.

2. Préparation des silicates

Les pocédés technologiques de la préparation de différents produits silicates ont beaucoup de traits communs. En effet, les schémas technologiques de fabrication des produits céramiques, des réfractaires, des liants comportent tous une suite d'opérations semblables. C'est ainsi que les opérations préliminaires purement mécaniques de préparation de la matière première telles que concassage, broyage, mélangeage de matériaux solides sont semblables; il en sera de même pour les processus physico-chimiques se passant dans le mélange à haute température et dont le produit final sera constitué soit par un minéral pur, soit par un mélange de minéraux.

Ce que l'on cherche à obtenir avant tout c'est une matière première qui soit sous forme d'un mélange à structure telle qu'elle facilite l'action des opérations ultérieures de cuisson, de calcination ou de fusion à des degrés d'avancement différents selon la nature du produit fabriqué. Pour cela les matériaux constituant le mélange à traiter seront très finement broyés, leurs quantités rigoureusement dosées et le tout soigneusement mélangé; le mélange obtenu sera ensuite humecté par une quantité d'eau également dosée, moulé, séché afin que le produit fabriqué ait une structure homogène et conserve sa forme pendant le processus du chauffage (industrie de la céramique).

La principale opération qui intervient au cours de la fabrication de tous les silicates c'est le t r a i t e m e n t t h e r m i q u e pendant lequel on assiste à la synthèse de minéraux et à la formation du verre (ou de la phase vitreuse). C'est pourquoi, pour la technologie des silicates il est important d'étudier de près les transforma-

tions physico-chimiques qui se passent dans le mélange sous l'effet de la chaleur. Comme oxydes acides on utilise SiO_2, Al_2O_3, B_2O_3, Fe_2O_3, et comme oxydes basiques: Na_2O, K_2O, CaO, MgO. Sous l'effet de la chaleur la charge contenant ces divers oxydants (sous forme de carbonates, d'alumosilicates, d'hydrates) subit les transformations suivantes: élimination de l'eau libre et de l'eau d'hydratation, calcination (élimination de l'eau et de CO_2), foisonnement du réseau cristallin et sa recristallisation sous une nouvelle forme par suite des transformations polymorphiques, diffusion des corps réagissants, formation de solutions solides, cuisson, fusion, cristallisation de la masse fondue, distillation et finallement formation d'eutectiques et de composés chimiques nouveaux qui apparaissent souvent au cours de ces processus.

Réactions au sein de la phase solide. Au cours du chauffage le processus de minéralisation de la charge se produit à l'état de phase solide.

Les produits céramiques et le ciment sont en partie obtenus à la suite des réactions qui ont lieu entre les corps solides de la charge à une température inférieure à celle qui donne naissance à de la matière fondue. Parmi les phénomènes signalés ci-dessus on assiste au cours du chauffage à la transformation de réseau cristallin à la formation de solutions solides, la diffusion des matières et aux réactions chimiques diverses. Du fait de l'absence de phase liquide ou gazeuse le processus de diffusion et les réactions chimiques évoluent très lentement. Dans les conditions industrielles dans les mélanges en voie de cristallisation, les réactions chimiques ne peuvent se faire qu'en présence de phases liquides ou gazeuses formées à la suite d'une dissociation, d'une distillation ou d'une fusion de cristaux. Souvent la fusion se déclenche dès que l'on ajoute au mélange solide une quantité insignifiante d'un fondant (minéralisateur) qui, avec les substances constituant le mélange, formera des eutectiques facilement fusibles.

A mesure que le chauffage du mélange solide se poursuit, on voit apparaître une certaine quantité de phase liquide et, aussitôt la vitesse de la diffusion et des réactions chimiques augmente. La formation définitive des minéraux de composition donnée est obtenue au niveau du stade de cuisson ou de fusion du mélange suivi d'un refroidissement de la masse fondue.

La cuisson est un processus important qui apparaît lorsqu'on chauffe longtemps un corps solide. Dans les industries de la céramique, des réfractaires et du ciment, la cuisson constitue le stade final de la fabrication; par cuisson prolongée les produits céramiques ou les minéraux du clinker acquièrent leur forme définitive et stable.

On distingue la cuisson en phase solide et la cuisson en phase liquide. La première consiste à combler les espaces intra et intergranulaires de la masse par de la matière contenue dans le réseau cristallin devenu mobile sous l'influence de hautes températures. En même temps il se produit une recristallisation des dif-

férents grains de la matière, autrement dit, une croissance des cristaux aux dépens de cristaux voisins. La vitesse du processus de cuisson en phase solide est fonction de la grosseur des grains et de l'état du réseau cristallin; elle croît avec la diminution de la grosseur des grains et de l'instabilité des cristaux.

La cuisson en phase liquide, la plus courante dans les conditions industrielles, est un phénomène de diffusion et dépend de la quantité et des propriétés de la masse fondue comblant les vides entre les grains. La vitesse de cuisson augmente avec la diminution de la viscosité de la masse fondue et l'accroissement de sa mouillabilité.

Par suite de l'apparition de la phase liquide, facilitant les réactions entre les corps solides contenus dans les masses cuites et en fusion, la cuisson donnera finalement naissance à de nouveaux composés chimiques.

Par refroidissement la masse se cristallise; le nouveau système de cristallisation peut être soit identique à celui qui existait avant le traitement thermique, soit avoir une nouvelle structure réticulaire. Dans certaines conditions spéciales de refroidissement la masse fondue pâteuse au lieu de se cristalliser apparaît sous une forme amorphe, sans formation de cristaux, connue sous le nom de verre. C'est ainsi que beaucoup de matériaux silicatés après traitement thermique sont caractérisés par la présence d'une phase vitreuse.

Diagramme d'état des phases et courbes de chauffage. Pour étudier le comportement d'un système silicate complexe au cours de chauffage et de refroidissement on utilise les courbes de chauffage et les diagrammes d'état des phases établis par voie expérimentale. Les diagrammes expriment la température de fusion ou de cristallisation en fonction de la composition (chapitre IV).

Ces diagrammes nous fournissent une idée assez exacte du comportement du système, des réactions qui s'y produisent entre ses divers éléments, des composés nouveaux formés au cours du processus, des réactions entre les phases solides et liquides, etc... A l'aide de ces diagrammes on détermine la composition chimique de différentes phases, la température du début et de la fin du processus de fusion ou de cristallisation, de la proportion entre les phases liquides et solides. C'est donc à l'aide de ces diagrammes et ces courbes que l'on fixera la composition des charges à cuire ou à fondre le régime thermique et la durée dans les différentes zones de chauffage, etc...

Examinons succinctement quelques unes des lois qui régissent les phénomènes physico-chimiques se produisant au cours du chauffage dans les divers corps silicatés ou dans leurs mélanges.

Silice. Dans la nature, la silice peut se trouver soit sous forme de cristaux: quartz, tridymite, cristobalite, soit sous forme amorphe: verre de silice (quartzeux). Chacune de ces formes, qui trouve son application dans l'industrie, se subdivise à son tour en un certain nombre de modifications dont la stabilité physique dépend essentiellement de la température.

En effet, sous l'influence d'un changement de température il se produit une transformation des modifications de la silice. Le diagramme de la figure 114 fait ressortir ces transformations montrant les limites de solubilité des diverses modifications de silice en fonction de la température. Le critérium de stabilité est la tension de vapeur qui pour une température donnée est minima pour les formes les plus stables. Chacune des courbes du diagramme correspond à une des 4 modifications de la silice. Les courbes en pointillé correspondent au type instable d'une des modifications, tandis que les courbes en trait plein au type stable.

D'après ce diagramme (fig. 114), nous voyons que le quartz est stable jusqu'à 870 °C, point où sa courbe est interceptée par celle de la tridymite. A 573 °C β-quartz se transforme facilement en α-quartz qui, au delà de 870 °C devient instable et fond à 1600 °C. Par contre sans l'adjonction de substances dites d'addition il ne peut y avoir passage direct de α-quartz en tridymite. Dans les conditions d'équilibre α-quartz subit toute une série de transformations complexes, en passant vers 1200-1470 °C à l'état d'une modification instable de la cristobalite, le α-cristobalite.

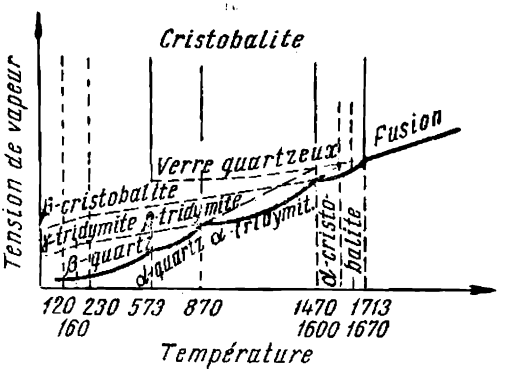


Fig. 114. Diagramme d'état des phases du système polyphasé de SiO_2

Toutes les modifications de la silice à température inférieure à 870 °C sont instables. Du point de vue pratique la modification la plus intéressante est α-tridymite (température de fusion 1670 °C), stable entre 870 et 1470 °C et se transformant au delà de cette température en cristobalite, dont le point de fusion est le plus élevé (1713 °C). La cristobalite est stable seulement à une température supérieure à 1470 °C.

La modification la moins stable de la silice, ayant une tension de vapeur la plus élevée est le verre quartzeux, qui se forme au moment où la masse fondue se refroidit à une température inférieure à la température de fusion de la cristobalite.

Au cours d'un traitement thermique les transformations des modifications de la silice dépendent d'un changement de ses propriétés en particulier la densité. Par conséquent, dans la technique de fabrication des matériaux et des objets à forte teneur en silice (réfractaires acides, à base d'alumosilicates, verre quartzeux) la variation de volume est un facteur important à ne pas perdre de vue; en effet, une augmentation de volume au cours du chauffage peut occasionner

des fissures dans la structure du produit fabriqué et le rendre inutilisable. De ce point de vue la modification la plus intéressante de la silice est tridymite, car elle possède par rapport au quartz et à la cristobalite, au moment du passage d'une forme en une autre, une dilatation de volume le moins élevée.

Pour obtenir dans les objets en réfractaire acide la formation de la tridymite on ajoute à la masse au moment de sa préparation des minéralisateurs qui, au cours du traitement thermique, formeront avec le quartz une phase liquide qui activera sensiblement le passage du quartz instable en tridymite. D'autre part, la présence dans le mélange d'une phase liquide évitera l'effet nuisible de dilatation et de contraction des cristaux. La transformation du quartz en tridymite en présence des minéralisateurs (CaO, FeO, MgO) a lieu entre 1200 et 1470 °C. Par conséquent, la cuisson des réfractaires acides devra se faire d'une façon très lente, surtout dans l'intervalle entre 1350 et 1450 °C (correspondant à la température finale de la cuisson), à ce moment l'élévation de la température ne devra pas dépasser 3 à 5 °C par heure. C'est au cours de ce chauffage prolongé entre 1300 et 1450 °C que se forme la plus grande partie de la tridymite, alors qu'en chauffant plus rapidement on favorise, la formation plus facile de la cristobalite.

L'alumine existe dans la nature sous plusieurs modifications cristallines, dont les deux plus stables sont α Al_2O_3 ou corindon, corps très dur et doué d'une grande stabilité chimique, et la forme γ Al_2O_3 hygroscopique, soluble dans les acides et les alcalis. Par chauffage au delà de 950 °C γ se transforme en α

L'alumine est un des composants qui entrent dans la charge destinée à la fabrication de céramique, de réfractaires, de liants, principalement à l'état d'alumosilicates, élément constitutif des argiles et des marnes. La qualité des céramiques et des réfractaires dépend pour une large part de l'état du système $Al_2O_3 - SiO_2$ représenté sur le diagramme de la figure 115.

D'après ce diagramme nous voyons que dans la phase solide du système il se forme un seul composé chimique, la mullite $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ et deux eutectiques. La mullite est un corps réfractaire (température de fusion 1910 °C) et très résistant à l'action des acides et des scories fondues.

Le diagramme du système $Al_2O_3 - SiO_2$ est particulièrement utile pour la technologie des réfractaires alumosilicates puisqu'il permet de prévoir les modifications survenant dans la composition et les propriétés des divers réfractaires obtenus : semi-acides (de 70t à 80 % de SiO_2 et de 20 à 30 % de Al_2O_3), à base de chamotte (53-65 % SiO_2 et 30-45 % Al_2O_3) alumosilicatés (teneur supérieure à 45 % Al_2O_3), permet de s'orienter dans le choix des matières premières (argile réfractaire et kaolin) et des additions.

D'après ce diagramme (fig. 115) nous voyons que dans le cas de réfractaires alumosilicatés la phase solide à haute température (supé-

rieure à 1575 °C) est constituée essentiellement de mullite. C'est donc grâce à la présence de ce corps que les matériaux acquièrent leur résistance thermique et leur grande résistance chimique.

Au cours de la cuisson la formation de mullite commence à partir de 1000 °C et atteint son maximum vers 1600 °C; cette température peut d'ailleurs être abaissée jusqu'à 1400 °C en ajoutant des fondants dans la pâte initiale. Le rendement réel de la mullite est toujours

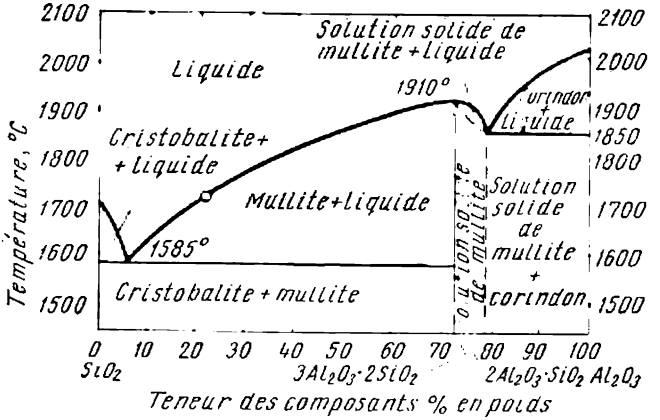


Fig. 115. Diagramme d'état des phases du système Al_2O_3 — SiO_2

inférieur à son rendement d'équilibre (fig. 115) et dépend de la composition du mélange. D'après le même diagramme on constate à une température supérieure à 1585 °C la présence en plus de la mullite d'une phase liquide (masse fondue) constituant dans les matériaux réfractaires et les objets en céramique un véritable liant de cuisson qui, à la fin de l'opération se transforme en une masse vitreuse (phase vitreuse). A l'état d'équilibre la quantité de la masse fondue peut être déterminée sur le diagramme par rapport aux phases solides et liquides en appliquant les lois du levier. En réalité grâce aux fondants (Fe_2O_3, CaO, etc...) toujours présents dans le mélange à traiter, l'apparition de masse fondue et la prise en masse se produisent le plus souvent à des températures inférieures aux températures théoriques. C'est donc en se basant sur ces données que l'on établit les températures de cuisson des réfractaires et des produits céramiques. Ainsi pour les articles fabriqués à base de chamotte la température finale de cuisson sera comprise entre 1350 et 1400 °C, alors que dans les conditions d'équilibre (fig. 115) pour obtenir la mulitte et l'apparition de la masse fondue on aurait dû mener le chauffage à une température supérieure à 1500 °C.

Pour obtenir dans la chamotte une structure d'alumine tridymitique il faut que la cuisson du mélange se poursuive à une élévation

de température plus lente et une exposition à la température finale plus prolongée que dans le cas des refractaires acides (voir ci-dessus).

La composition du mélange destiné à la fabrication des silicates contient presque toujours des carbonates de calcium, magnésium et de sodium. Par chauffage ces carbonates se décomposent en formant des oxydes correspondants (CaO, MgO, Na_2O). A température élevée les divers oxydes basiques formés réagissent facilement avec les composants acides ou amphotères (silice, alumine, oxyde de fer) de la pâte silicatée.

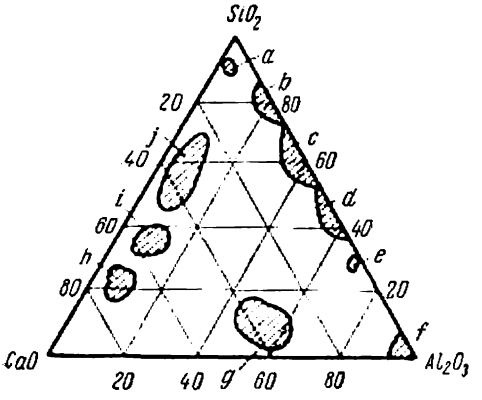


Fig. 116. Composition des principaux matériaux silicatés à base de CaO, Al_2O_3 et SiO_2: *a* — réfractaire acide; *b* — réfractaire semi-acide; *c* — chamotte; *d* — réfractaire alumosilicaté; *e* — mullite; *f* — corindon; *g* — ciments argileux; *h* — ciment portland; *i* — scories basiques; *j* — scories métallurgiques acides

Le rôle du système $CaO — Al_2O_3 — SiO_2$ dans la technique de préparation des silicates est très important. En effet, à base de ce système l'industrie des silicates fabrique toute une gamme de produits divers (fig. 116).

Le diagramme d'état de la figure 117 montre la composition chimique et les mélanges eutectiques de divers corps obtenus à partir du système complexe $CaO — Al_2O_3 — SiO_2$.

Dans la technologie du verre des processus s'effectuant au sein de la masse cuite ou fondue au cours de la cuisson ont une grande importance. L'étude de ces processus a été réalisée en relevant au cours du chauffage les températures des réactions qui avaient lieu entre les différents composants de la charge silicatée (Na_2CO_3, K_2CO_3, $CaCO_3$ $MgCO_3$, SiO_2). L'effet des réactions endo- et exothermiques qui apparaissent sur les courbes de chauffage dans le système des coordonnées température — temps, différence de températures — température, etc... permet de juger des réactions qui se manifestent à l'intérieur des masses soumises au chauffage. L'étude des courbes de température jointe aux recherches de pétrographie et de rœntgénologie des nouveaux composés obtenus au cours de la cuisson du verre ont permis d'établir le mécanisme des divers processus qui se passent pendant le chauffage de mélanges.

A titre d'exemple, sur la figure 118, nous avons représenté la courbe de chauffage du mélange Na_2CO_3, $CaCO_3$, SiO_2 correspondant à un mélange calcairo-sodique, le plus utilisé pour la fabrication du verre.

La courbe a été tracée en portant en coordonnées la différence de température entre le mélange étudié et un mélange référence (géné-

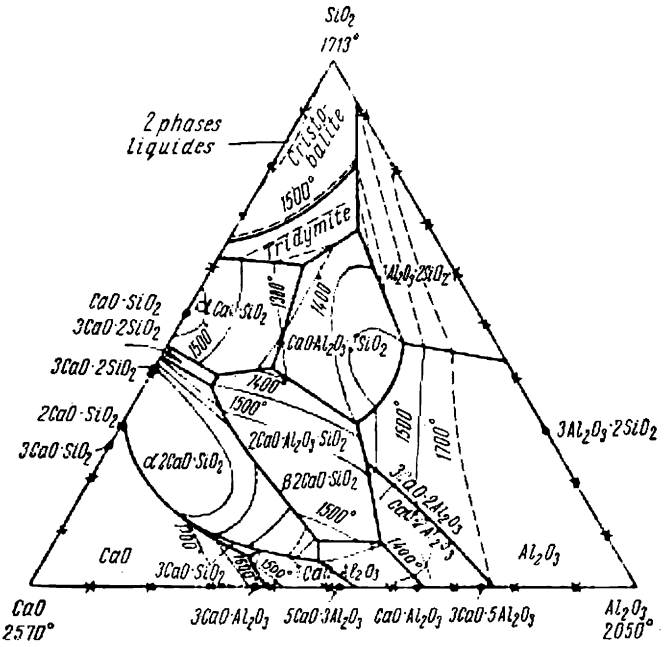


Fig. 117. Diagramme d'état du système CaO — Al_2O_3 — SiO_2

ralement de Al_2O_3 calcinée ou MgO). Les pointes de la courbe correspondent aux effets endo- et exothermiques des réactions et aux moments où se fait la transformation des phases. Un ralentissement de chauffage à partir de 380 °C détermine le départ de CO_2 du mélange par suite du début de la réaction:

$$Na_2CO_3 + SiO_2 = Na_2SiO_3 + CO_2 - Q.$$

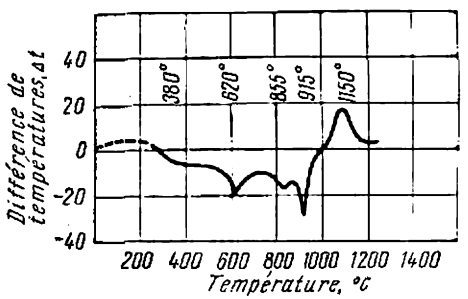


Fig. 118. Courbe de chauffage du mélange $CaCO_3$ — Na_2CO_3 — SiO_2

Cette réaction se passe surtout à température plus élevée, (700—900 °C). Vers 620 °C la réaction endothermique est conditionnée par la formation du sel double $CaNa_2(CO_3)_2$ et de l'acide carbonique suivant la réaction:

$$CaNa_2(CO_3)_2 + 2SiO_2 = CaSiO_3 + Na_2SiO_3 + 2CO_2 - Q.$$

Tandis que vers 855 °C l'effet endothermique correspond à la fusion de la soude et vers 915 °C la dissociation du calcaire. Quant à l'effet exothermique il correspond dans l'intervalle de températures compris entre 1015 et 1150 °C à la réaction exothermique:

$$CaO + SiO_2 = CaSiO_3 + Q.$$

Etat vitreux. Par fusion totale ou partielle de la charge silicatée, suivie de son refroidissement, l'on obtient une masse vitreuse. Dans la céramique cette phase constitue un liant solide agglomérant entre eux les divers minéraux du mélange en un bloc homogène lui communiquant une très grande dureté. Par conséquent, le but principal de la fabrication du verre, de l'émail est justement d'obtenir une matière à l'état vitreux.

On désigne sous le nom de v e r r e des corps amorphes, que l'on obtient en refroidissant profondément les masses fondues non métalliques qui, de ce fait, par augmentation de leur viscosité acquièrent les propriétés mécaniques des corps solides; le passage de l'état liquide (fondu) à l'état vitreux est réversible.

La propriété des silicates fondus de donner par refroidissement du verre est due à la présence du groupe tétraédrique $[SiO_4]^{-4}$ de la silice qui forme dans l'espace un réseau tridimensionnel.

Cette propriété de passer dans certaines conditions à l'état vitreux n'est pas seulement spéciale aux silicates, l'anhydride borique, les phosphates, le soufre la possèdent également. Dans ce qui va suivre nous n'examinerons que le verre obtenu à partir d'un principale oxyde vivifiant — la silice. La phase vitreuse, étant intermédiaire entre les phases solide et liquide, possède un certain nombre de propriétés qui lui sont particulières:

1) Les verres sont des corps isotropes, c'est-à-dire que leurs propriétés physiques sont les mêmes dans toutes les directions, ce qui les différencie des systèmes cristallins.

2) Une des particularités importantes du verre est que ses propriétés physiques sont fonction de sa composition chimique. Quelques unes des propriétés du verre (capacité calorifique, conductibilité thermique, densité) sont régies par la règle additionnelle, c'est-à-dire que la valeur numérique de chacun de ces facteurs est égale à la somme des valeurs des facteurs des différentes substances entrant dans la composition du verre. L'influence de chacun des divers oxydes composant le verre, a été déterminée d'une façon exacte.

Par exemple, la présence dans le verre de la silice augmente sa résistance chimique et thermique ainsi que sa dureté; mais diminue, par contre, son coefficient de dilatation; l'anhydride borique, lui, accroît l'indice de réfraction et la résistance chimique, mais diminue son pouvoir de cristallisation.

3) Les verres possèdent une plus grande réserve d'énergie interne que les substances de composition chimique identique, mais se trou-

vant à l'état cristallisé, c'est pourquoi ils constituent des systèmes instables. Par conséquent, le processus de cristallisation du verre est toujours accompagné d'un dégagement de chaleur.

4) L'état vitreux est caractérisé par la propriété qu'il a de passer continuellement de l'état fondu à l'état solide et inversement; en outre, le phénomène de la solidification n'est accompagné d'aucune apparition de phase nouvelle. Le passage de l'état liquide à l'état solide et inversement, s'accompagne d'une continuelle modification des propriétés physico-chimiques du mélange.

Processus colloïdo-chimiques dans la préparation des silicates. La plupart des processus de préparation des silicates sont basés sur les phénomènes colloïdo-chimiques. Dans tous les cas où l'on procède au moulage des objets en céramique ou de réfractaires, à l'enrichissement des argiles, au traitement des boues de lavage dans l'industrie du ciment, la matière à traiter se présente toujours sous forme d'une suspension d'argile à différents degrés de concentration.

Ces suspensions étant des systèmes colloïdaux, on pourra donc régler leurs propriétés par des procédés colloïdo-chimiques. Or c'est justement ces phénomènes colloïdo-chimiques qui sont à la base des processus de prise et de solidification des liants.

Pour utiliser convenablement le ciment dans la construction et l'industrie il faut bien connaître comment se comporte chacun de ses constituants lorsqu'on le délaye dans l'eau. Les propriétés liantes du ciment sont dues à la faculté qu'ont les silicates et les aluminates de calcium lorsqu'ils sont mis en contact avec de l'eau de l'absorber soit par hydratation, soit par hydrolyse avec formation de cristaux très durs.

C'est ainsi que le silicate tricalcique s'hydrolyse conformément à la réaction:

$$3CaO \cdot SiO_2 + 2H_2O = 2CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O + Ca(OH)_2.$$

Quant au silicate dicalcique et à l'aluminate tricalcique ils s'hydrolysent suivant les réactions:

$$2CaO \cdot SiO_2 + H_2O = 2CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$$

$$3CaO \cdot Al_2O_3 + 6H_2O = 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O.$$

Les phénomènes de prise et de solidification des ciments lorsqu'on les délaye dans l'eau peuvent être expliqués de la façon suivante. Tout d'abord il se produit une dissolution dans l'eau des composés solubles et formation de solutions saturées. Ensuite les substances peu solubles telles que silicates, aluminates hydratés, le ferrite de calcium hydraté et l'oxyde de calcium hydraté passent à l'état colloïdal ou de gel. A ce moment toute la masse devient très plastique et se façonne aisément.

Au cours de la troisième phase de la prise il se produit une cristallisation et les divers systèmes colloïdaux se cristallisent avec des vitesses différentes. L'oxyde de calcium hydraté et l'aluminate

de calcium hydraté se cristallisent les premiers. Par suite de la formation de cristaux qui se répartissent à travers toute la masse pâteuse du ciment, celle-ci durcit un peu mais n'acquiert pas encore sa solidité définitive. Cette période est appelée p r i s e du ciment.

Enfin, pendant la période de d u r c i s s e m e n t la masse gélatineuse, constituée de silicate de calcium hydraté, durcit, se cristallise et se dessèche (se déshydrate); le durcissement progresse à travers la masse au fur et à mesure que les cristaux grossissent et s'enchevêtrent. L'accroissement de la résistance mécanique du ciment est donc le résultat de la cristallisation du silicate tricalcique, un des corps du mélange qui durcit plus rapidement que les autres; par conséquent, la rapidité avec laquelle durcit un ciment dépend de la quantité de ce corps dans le clinker.

3. Les produits céramiques

On désigne sous le nom de céramiques des articles fabriqués en pâte de céramique (pâte à différents taux d'humidité et contenant toujours de l'argile) obtenus par moulage ou coulage suivi d'un séchage et d'une agglomération. Selon leur destination les matériaux et objets en céramique se classent en plusieurs catégories:

1) C é r a m i q u e s d e c o n s t r u c t i o n — briques ordinaires et briques creuses, blocs de briques, tuiles, tuyaux de drainage, articles en grès (briques de pavage, articles de carrelage, tuyaux de canalisation, etc...).

2) C é r a m i q u e s d e r e v ê t e m e n t — destinées au revêtement intérieur ou extérieur des bâtiments, briques et carreaux de parement, briques circulaires pour la construction des cheminées.

3) C é r a m i q u e s r é f r a c t a i r e s — matériaux qui conservent leurs propriétés mécaniques à haute température (supérieure à 1000 °C), ils sont employés pour la construction des fours industriels, des foyers et des appareils divers devant supporter l'action de températures élevées.

4) C é r a m i q u e s f i n e s — articles en faïence et en porcelaine utilisés pour les besoins domestiques (articles de ménage, lavabos, éviers, objets d'art), pour le montage électrique (isolateurs en porcelaine), articles de laboratoire, etc...

5) C é r a m i q u e s s p é c i a l e s — catégorie d'articles possédant des propriétés spéciales, utilisés dans l'industrie de la radio, l'aviation, dans la construction d'appareils de précision.

D'après la structure de la pâte cuite les produits céramiques se partagent en deux catégories:

1) poterie poreuse, non transparente, cassure terreuse à structure hétérogène, hydroscopique (dans le cas où la surface n'est pas lustrée);

2) poterie non poreuse, à cassure brillante et dure, imperméable et non hydroscopique.

On peut encore classer la céramique: céramique dure*, tels que les matériaux de construction et les réfractaires préparés à partir d'un mélange à gros grains, ces matériaux ont une cassure poreuse à structure non homogène; et la céramique fine*, c'est-à-dire, tels que les objets ayant une cassure à grains fins, homogène: porcelaine, faïence, céramiques spéciales.

La matière première pour la fabrication de céramique comprend trois groupes principaux: a) matériaux plastiques, b) matériaux non plastiques ou matériaux dégraissants et c) minéralisateurs et fondants.

Parmi les matériaux plastiques les plus importants sont les argiles qui, après pétrissage avec l'eau, ont la propriété de pouvoir être moulées et de conserver cette forme pendant tout le temps que durent le séchage et la cuisson.

Les argiles constituent la principale matière première dans l'industrie de la céramique. Leur composition est très variable. Leur teneur en alumosilicates, en oxydes de fer, de calcium, de magnésium, en métaux alcalins, en titane varient dans de larges proportions. L'élément de base des argiles est la kaolinite:

$$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O.$$

Les argiles kaoliniques sont les plus intéressantes car elles sont les plus réfractaires et les plus résistantes à l'action des agents chimiques. Ce type d'argile est utilisé pour la fabrication de la porcelaine, de la faïence, des réfractaires.

La plasticité de l'argile dépend de la dispersité de ses grains. Les argiles ayant la plus grande dispersité, et, par conséquent, une grande plasticité et un pouvoir liant élevé sont dites argiles grasses (diamètre des grains de 0,2 à 3μ). Toutefois l'argile n'est jamais employée seule (additifs), car, par séchage et cuisson elle accuse un fort retrait.

Afin de réduire dans une certaine mesure la plasticité de l'argile et diminuer le retrait de la pâte, on lui incorpore des matières dégraissantes. Parmi ceux-ci matériaux siliceux (quartz, sable), la chamotte pulvérisée obtenue par cuisson des argiles réfractaires, ainsi que le tesson céramique.

Les fondants et les minéralisateurs favorisent l'apparition dans le mélange de la phase liquide et abaissent ainsi la température de cuisson de la pâte. Grâce à la présence de la phase liquide la dureté des matériaux cuits augmente ainsi que leurs qualités mécaniques.

Parmi les fondants les plus utilisés sont le feldspath [$(K_2O, Na_2O)Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$] facilement fusible et les carbonates ($CaCO_3$, $MgCO_3$) dont la température de fusion est élevée et qui avec les corps constituant la pâte forment des composés facilement fusi-

---

* Note du traducteur.— Les termes dure et fine n'ont ici rien à voir avec la qualité physique de la dureté.

bles. Les fondants sont surtout employés pour la préparation de matériaux à structure pétrifiée: porcelaine, faïence, matériaux de revêtement, etc...

Fabrication de céramique. Cette fabrication se compose des opérations suivantes: préparation de la pâte, moulage, séchage, cuisson, émaillage et décoration des objets fabriqués.

La préparation de la pâte consiste à mélanger les différents matériaux qui ont subi au préalable une série de traitements: enrichissement, broyage, pulvérisation. Le mélangeage est fait dans des mélangeurs à vis d'Archimède, sur des meules de type vertical, dans des mélangeurs de différents types en ajoutant d'eau en quantités variables selon le mode de moulage.

Le moulage est fait de façon différente selon la teneur en eau de la pâte. Le procédé à sec ou demi-sec se faisant sur des presses mécaniques ou hydrauliques consiste à presser dans un moule la pâte à l'état de poudre humectée de 4 à 16 % d'eau.

Le procédé plastique (teneur en eau de 16 à 25 %) consiste à mouler la masse pâteuse sur des machines à mouler à la filière analogue à la presse à vis d'Archimède (chapitre XIX, fig. 186).

Le façonnage par coulée de la pâte liquide constituée d'une suspension à 30-35 % d'eau est surtout utilisé pour le moulage d'objets fins et de la céramique spéciale.

Ce moulage est réalisé dans des moules en plâtre dont les parois épaisses absorbent l'humidité de la pâte, il en résulte un dépôt de particules solides et formation d'une coquille sur les parois de moule. Pour accélérer le processus de sédimentation, la pâte est versée dans des moules chauds soit sous une certaine pression, soit sous vide. Après moulage les objets sont séchés dans des séchoirs de types multiples: chambres, foyers, séchoir-tunnels.

La cuisson est l'opération la plus importante dans la fabrication des céramiques. Au cours de la cuisson on assiste à des transformations physico-chimiques complexes dont le résultat final sera une matière céramique à consistance très dure.

A l'intérieur du four les objets sont soumis à des effets thermiques différents selon la phase de la cuisson: 1) phase de préchauffage, au cours de laquelle l'eau combinée et l'eau hydroscopique sont évacuées, 2) phase de chauffage, au cours de laquelle l'eau de constitution et l'eau d'hydratation s'évaporent, 3) phase de cuisson proprement dite pendant laquelle la masse se transforme en une pâte cuite dure, et finalement, 4) phase de refroidissement de l'objet cuit.

Le régime thermique et la température maxima de cuisson sont différents selon le type d'objet que l'on fabrique. La température de cuisson maxima sera, par exemple, pour la brique ordinaire de 1050 à 1100 °C, pour la céramique à résistance chimique de 1250 à 1320 °C, pour les réfractaires de 1350 à 1650 °C.

Les fours à céramique appartiennent à deux types: les fours périodiques et les fours continus. Les fours périodiques sont

surtout utilisés pour la cuisson d'objets variés et en nombre limité (céramiques spéciales, objets d'art).

Tandis que la cuisson en grande série de matériaux de construction, matériaux de revêtement, réfractaires, se fait dans des fours circulaires ou dans des fours à tunnels continus. Le four à tunnel (chapitre VII, fig. 36) se présente sous forme d'un long couloir à l'intérieur duquel se déplacent des wagonnets chargés d'objets à cuire. Les wagonnets chargés d'objets crus entrent par un bout du couloir et en sortent à l'autre bout chargés d'objets cuits. L'intérieur du tunnel est divisé en 3 zones de températures differentes: zone de chauffage, zone de cuisson, zone de refroidissement. Le four est chauffé par du combustible gazeux à l'aide de brûleurs en utilisant de l'air réchauffé dans la zone de refroidissement.

Dans le four à tunnel les opérations de chargement et de déchargement sont entièrement mécanisées, le chauffage y est réglé automatiquement et, par suite de l'utilisation presque complète de la chaleur des gaz chauds, les frais de chauffage sont minimes.

La brique ordinaire fait partie du groupe de matériaux céramiques du type dur à cassure poreuse, terreuse, non homogène. Elle est fabriquée à base d'argile qui en vue de réduire le retrait est dégraissée avec du sable, de la chamotte, etc... Le moulage se fait avec de la pâte plastique ou semi-sèche sur des presses spéciales. Les briques obtenues sont ensuite séchées dans des chambres-étuves ou dans des séchoirs-tunnels chauffés soit par les gaz de combustion, soit par de l'air chaud. Une fois sechées les briques sont cuites au four circulaire ou au four à tunnel à la température de 900-1100 °C.

La brique de silice ne fait, à proprement parler, pas partie des matériaux céramiques puisque sa préparation ne comporte aucune cuisson. En effet, elle est préparée à partir d'un mélange de sable et de chaux (CaO varie de 5 à 8 %). Le durcissement de la brique moulée est obtenu dans des autoclaves par l'action de la vapeur d'eau sous pression voisine de 8 atm; il se forme des carbonates et des silicates de calcium hydratés qui agglomèrent fortement les grains de sable entre eux.

Les réfractaires sont très employés en métallurgie, dans l'industrie chimique, dans les constructions mécaniques et l'industrie énergétique pour la construction de fours industriels, l'isolation réfractaire des parois soumises à l'action de hautes températures, des scories et des métaux fondus.

La qualité des réfractaires est caractérisée par un certain nombre de propriétés dont les principales sont:

1) stabilité aux hautes températures,
2) résistance mécanique,
3) résistance chimique,
4) résistance thermique.

Les réfractaires se subdivisent en groupes principaux suivants: réfractaires à base de silice (acides); réfractaires alumosilicatés (semi-

acides et neutres) et réfractaires magnésiens (neutres et basiques).

Les réfractaires acides à base de silice sont préparés à partir de matériaux quartzeux avec au moins 93 % de SiO_2, principalement sous forme de tridymite ou de cristobalite (fig. 114). Le pouvoir réfractaire de ces matériaux, c'est-à-dire la température à laquelle ils commencent à se ramollir, varie entre 1670 et 1730 °C. Ces matériaux sont particulièrement résistants à l'action des acides et des scories acides; alors qu'ils sont désagrégés par les scories basiques, les cendres de combustible et les oxydes métalliques avec formation de silicates à bas point de fusion. On utilise ces réfractaires pour la construction de fours Martin, de fours électriques de fusion, de fours à réverbère dans la métallurgie des métaux non ferreux, de fours à coke, pour le revêtement réfractaire de four-tunnels à céramique, etc...

Les réfractaires acides à base de silice sont fabriqués à partir de quartzite avec addition de 1,5 à 2 % de chaux, d'une part pour constituer au cours de la cuisson un liant qui agglomère les différents grains de quartzite en un bloc homogène et, d'autre part, pour accélérer la transformation polymorphique du quartz en tridymite. C'est encore dans le même but que l'on introduit dans le mélange des minéralisateurs contenant des oxydes de fer ou de manganèse.

Les réfractaires sont façonnés sur des presses spéciales, séchés dans des séchoir-tunnels et cuits dans des four-tunnels à une température maxima de 1440 °C.

Parmi les réfractaires alumosilicatés on distingue les réfractaires acides avec une teneur en SiO_2 supérieure à 65 % et moins de 30 % Al_2O_3, les réfractaires à base de chamotte avec une teneur de 30 à 45 % de Al_2O_3, et enfin les réfractaires alumineux avec une teneur en Al_2O_3 supérieure à 45%. Les plus courants sont les réfractaires à base de chamotte, préparés à partir d'argiles réfractaires additionnées de substances dégraissantes sous forme d'argile réfractaire préalablement cuite et pulvérisée. La quantité de chamotte varie de 20 à 90 % selon le type de réfractaire à obtenir. La limite de la résistance thermique des réfractaires à base de chamotte se situe entre 1580 et 1770 °C. Leur résistance à l'action des acides est assez élevée, par contre elle l'est beaucoup moins envers les scories basiques. Les réfractaires à base de chamotte sont utilisés pour la construction de hauts fourneaux et de fours Martin, pour le revêtement réfractaire des générateurs, la construction de fours de fusion du verre et des fours à céramiques, pour le revêtement intérieur des chaudières.

Les réfractaires magnésiens contiennent au moins 85 % MgO et sont préparés à partir de la magnésite ($MgCO_3$) préalablement cuite à 1550-1600 °C et additionnée de tessons magnésiens. Ce mélange est ensuite finement pulvérisé, humecté pour le rendre plastique, moulé à la presse, séché et cuit à 1560-1600 °C. Le pouvoir réfractaire de la magnésite est dû à la présence du périclase, oxyde

naturel de magnésium, tandis que la matière liante est constituée par l'oxyde de magnésium hydraté.

Les réfractaires à base de magnésie possèdent un pouvoir réfractaire élevé (température de fusion supérieure à 2000 °C) et sont très résistants à l'action des scories basiques et des métaux fondus. Leur seul inconvénient est qu'ils supportent mal les variations de température. Les réfractaires à base de magnésie sont surtout employés pour la construction de fours métallurgiques.

La porcelaine et la faïence appartiennent à la catégorie des céramiques fines. La porcelaine a une pâte dure, opaque, imperméable ni à l'eau ni aux gaz; tandis que la faïence a une pâte plus poreuse et perméable à l'eau. Pour rendre les objets en porcelaine ou en faïence rigoureusement imperméables à l'eau et très durs on les recouvre d'une couche d'émail qui recevra les motifs de décoration. L'émail est un vernis vitreux transparent ou opaque, incolore ou coloré, facilement fusible; il est composé d'alumosilicates alcalins, alcalino-terreux, etc...

La porcelaine et la faïence sont fabriquées à partir d'un mélange de kaolin, d'argile blanche réfractaire, de quartz, de feldspath (fondant) avec addition d'alumine, de talc, d'oxyde de beryllium et de tessons de ces mêmes matériaux. La pâte doit être dosée très minutieusement et être très homogène; les opérations de séchage et de cuisson doivent être exécutées dans des conditions thermiques très précises. La porcelaine et la faïence sont remarquables par la blancheur et la dureté de leur pâte, par leurs résistances thermique et chimique, par leur grand pouvoir réfractaire.

En dehors de leur usage domestique, les articles en porcelaine sont très employés en électricité et en radio comme isolateurs. Quant à la faïence elle sert à fabriquer les articles sanitaires, la vaisselle, les objets d'art.

La céramique dans l'appareillage chimique. Ainsi que nous le savons déjà la résistance chimique de la plupart des céramiques est très grande en particulier ceux à pâte dure, homogène, vitrifiée sans inclusions de matières étrangères qui pourraient être solubles dans les acides ou les alcalis. Ayant sa résistance chimique très grande la porcelaine aurait pu être un matériau idéal pour l'industrie chimique si ce n'était son prix de revient élevé, c'est pourquoi son emploi y est assez limité: matéraux de remplissage, articles de laboratoire, appareils spéciaux pour obtenir des produits chimiques très purs, etc...

L'industrie chimique utilisera donc des réfractaires à grande résistance chimique préparés à base d'argile qui donnent après cuisson une pâte dure et homogène. Comme substance dégraissante on emploie de la chamotte finement pulvérisée. Afin d'accroître davantage l'imperméabilité à l'eau et aux gaz, ainsi que sa résistance chimique, l'objet est recouvert d'une couche superficielle d'émail salin ou d'émail d'argile feldspathique. A partir de réfractaires céramiques on prépare des briques, des carreaux pour le revêtement réfractaire, de la céramique

de remplissage pour les scrubbers et d'autres appareils en usage dans l'industrie chimique. On utilise également la céramique pour la construction d'appareils et de tuyauteries pour les cuves d'électrolyse, de serpentins de cornues, de ballons, de pompes, de conduites pour les acides et les alcalis.

4. Liants

On désigne sous le nom de liants des poudres minérales qui, une fois delayées dans l'eau, donnent une masse plastique facilement moulable et qui, avec le temps, forme une masse dure, compacte analogue à de la roche naturelle. D'après leurs usages et leurs propriétés on distinguera 3 groupes de liants: les liants aériens, capables de durcir et de conserver leur dureté exclusivement à l'air; les liants hydrauliques qui peuvent durcir et conserver cette consistance aussi bien à l'air que dans l'eau, et les liants anti-acides, qui, après leur durcissement résistent bien à l'action des acides minéraux.

Au premier groupe appartiennent la chaux, le plâtre, les liants magnésiens. Ces substances sont utilisées pour la confection des mortiers, d'enduits (chaux), de reliefs d'architecture (plâtre, liants magnésiens).

Les liants hydrauliques ont un champ d'application beaucoup plus large, puisqu'ils sont utilisés pour la fabrication du béton, du béton armé préfabriqué, d'ouvrages en béton érigés en surface, sous terre et dans l'eau.

Parmi ces liants citons la chaux hydraulique, le ciment romain, le ciment portland, les ciments avec diverses substances d'addition (ciment pouzzolanique, ciment de haut fourneau, ciment alumineux, etc...).

Dans la construction on utilise plusieurs types de liants: l'enduit de ciment, qui est un mélange d'un liant avec de l'eau; le mortier constitué par un mélange d'un liant, d'eau et d'un corps de remplissage (sable fin); le mélange à béton qui est un mélange d'un liant, d'eau et de corps de remplissage constitués par de gros et de fins éléments (sable, gravette, gravier). Un béton renforcé par des armatures en fer est dit béton armé.

Les liants sont fabriqués à partir de matières premières naturelles ou de déchets industriels. Parmi les matériaux naturels ce sont les roches gypseuses (gypse $CaSO_4 \cdot 2\ H_2O$, anhydrite $CaSO_4$), les roches calcaires (calcaire, craie, dolomite), les roches argileuses (argile, marnes, sable quartzeux, bauxites). Quant aux produits de déchets industriels, ce sont les scories métallurgiques, les boues de néphéline dans l'industrie de l'alumine, les boues provenant de la préparation de la soude caustique contenant des scories de $CaCO_3$.

En vue d'obtenir des ciments de qualité spéciale et en même temps de réduire leur prix de revient, on leur ajoute diverses additifs: hy-

d r a u l i q u e s, contenant de la silice active, qui rendent les ciments plus hydrauliques et favorisent leur prise sous l'eau; des additifs p l a s t i f i a n t s surfactants qui augmentent l'élasticité et le pouvoir liant du ciment: des additifs i n e r t e s (sable, calcaire, dolomite); des additifs à grande résistance chimique (andésite, bechtaounite, granit), etc...

Préparation du ciment portland. Le ciment portland occupe la première place parmi tous les liants connus des points de vue production et utilisation (sa production atteint près de 50 % de tous les ciments produits).

Le ciment portland est obtenu à partir de matières premières relativement bon marché et d'extraction facile; les produits en ciment sont durs, stables à l'air et résistent au gel.

C'est un mélange de plusieurs minéraux: silicate tricalcique $3CaO \cdot SiO_2$, silicate dicalcique $2CaO \cdot SiO_2$, aluminate tricalcique $3CaO \cdot Al_2O_3$, alumo-ferrite quadricalcique $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ et oxyde de magnésium MgO.

La technique de préparation et l'appareillage utilisés pour la production du ciment portland sont typiques pour la préparation de la plupart des liants. Le ciment est obtenu par cuisson (température maxima de cuisson 1400-1450 °C) d'un mélange scrupuleusement dosé d'argile et de carbonate de chaux, suivie d'un broyage très fin de la masse cuite désignée sous le nom de c l i n k e r.

Le pourcentage des minerais principaux dans la composition du ciment portland varie dans les proportions suivantes:

$$3CaO \cdot SiO_2 - 37 - 60\,;\ 2CaO \cdot SiO_2 - 15 - 37\,;$$
$$3CaO \cdot Al_2O_3 - 7 - 15\,;\ 4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3 - 10 - 18.$$

Dans la pratique pour déterminer la composition du mélange on se base sur les rapports des principaux oxydes (en %) dans le clinker. Ces rapports portent le nom de module: le module des silicates sera designé par « n » et le module des alumines par « p ».

$$n = \frac{\%\ SiO_2}{\%\ Al_2O_3 + \%\ Fe_2O_3} \tag{116}$$

$$p = \frac{\%\ Al_2O_3}{\%\ Fe_2O_3}\,. \tag{117}$$

$$K = \frac{(CaO_{tot.} - CaO_{lib.}) - (1{,}65Al_2O_3 + 0{,}35Fe_2O_3 + 0{,}7SO_3)}{2{,}8(SiO_{2tot.} - SiO_{2lib.})} \tag{118}$$

La composition minéralogique du clinker de ciment portland est caractérisée principalement par le coefficient de saturation de la silice par de la chaux—K, c'est-à-dire le rapport de la quantité de chaux libre restant dans le clinker après la formation de $2CaO \cdot SiO_2$, $3CaO \cdot Al_2O_3$ et $CaSO_4$, à la quantité de chaux nécessaire pour transformer toute la silice à état de $3CaO \cdot SiO_2$.

Connaissant les valeurs des modules et de K que l'on s'est donné d'avance ainsi que la composition des matières premières (calcaire

et argile), on détermine leur rapport en poids dans le mélange. Pour le cas du ciment portland la valeur du coefficient de saturation varie entre 0,8 et 0,95. Plus la valeur de K sera faible plus le clinker contiendra de 2 $CaO \cdot SiO_2$ et moins grande sera l'activité du ciment.

La fabrication du ciment portland comprend 2 phases distinctes: 1) la préparation du mélange et sa cuisson dont le résultat est un demi-

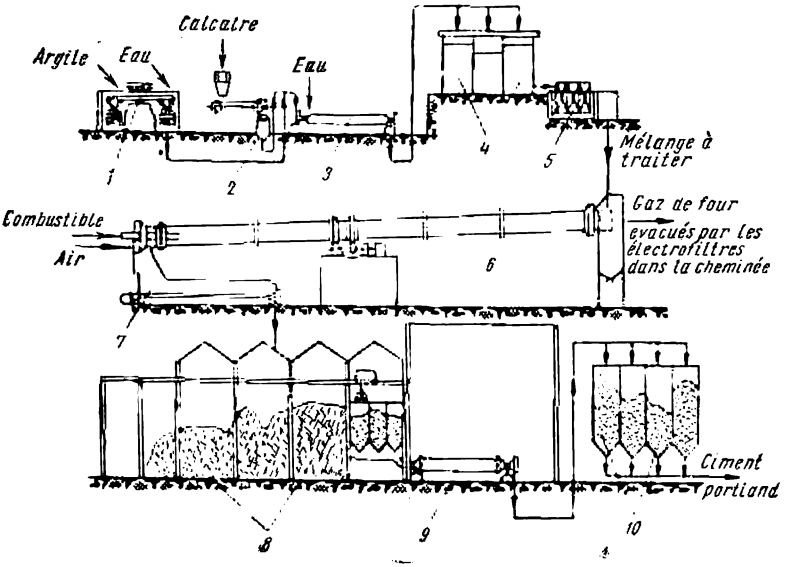


Fig. 119. Schéma de la fabrication du ciment portland par le procédé humide: *1* — agitateurs pour argile; *2* — broyeur à marteaux; *3* — broyeur à tubes; *4* — bassins pour ajustage du mélange; *5* — bassin de mélange horizontal; *6* — four tournant; *7* — réfrigérant à étagères; *8* — aire de stockage; *9* — moulin à ciment; *10* — silos à ciment

produit — le clinker et 2) le broyage du clinker avec adjonction de diverses substances, le stockage et l'emballage du ciment portland.

La préparation du mélange est réalisée par l'un des deux procédés suivants: le procédé humide et le procédé sèc; on distinguera par suite 2 procédés de fabrication du ciment portland: le procédé humide et le procédé sec.

Le procédé humide se différencie du procédé sec en ce que le mélange des matériaux à traiter se fait en présence d'eau, tandis que dans le cas second le broyage et le mélangeage sont obtenus à l'état sec. A l'heure actuelle le procédé humide est le plus employé.

Le schéma du processus de fabrication du ciment portland par le procédé humide est le suivant (fig. 119). Tout d'abord le calcaire est broyé dans des broyeurs à marteaux *2* et passe ensuite dans un broyeur à tubes *3* où il est finement pulvérisé avec de l'argile qui y est amenée

sous forme d'une pâte liquide depuis les agitateurs *1*. Une fois le brassage achevé, la masse est envoyée dans des bassins en béton armé *4* dans lesquels la masse est broyée soit par les agitateurs, soit à l'aide d'insufflation d'air. Ces bassins sont utilisés aussi bien pour le stockage que pour l'ajustement du mélange, c'est-à-dire pour y mélanger plusieurs matières premières de composition chimique différente et en quantités convenables de façon à constituer un mélange d'une composition déterminée.

La cuisson du mélange est réalisée dans des fours tournants (chapitre VII, fig. 35), chauffés par flamme directe par de la poussière de houille, des combustibles gazeux ou du mazout. Le mélange arrive du bassin horizontal *5* dans le four à contre-courant des gaz combustibles et y subit successivement les réactions suivantes: évaporation de l'eau, déshydratation des minéraux, dissociation du calcaire et réactions chimiques entre l'oxyde de calcium CaO formé et les divers éléments du mélange: SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3. Le clinker se forme au niveau de la zone de cuisson, à la température voisine de 1450 °C; ensuite il est refroidi jusqu'à 50-60 °C par de l'air froid dans des refrigérants à étagères *7*. Dans ces refrigérants situés sous les fours les grains de clinker sont disposés en couches minces sur des grilles refroidies par un courant d'air arrivant par en dessous. Le clinker refroidi est envoyé dans des silos *8* où la chaux est hydratée. Le clinker après être exposé à l'action des substances hydrauliques ou inertes, et additionné du plâtre, de façon à régulariser le temps de prise est moulu sur des broyeurs à cylindres *9*. Le ciment est stocké dans des silos en béton armé *10* dont le fond est muni d'un système de ventilation qui est mis en marche toutes les fois que le ciment est retiré du silo, ceci pour maintenir la masse à l'état pulvérulent. La livraison se fait soit en vrac dans des citernes spéciales (semi-remorques ou wagons citernes), soit conditionnée en sacs papier doublé.

Ciment pouzzolanique et ciment de haut fourneau. Afin de limiter dans une certaine mesure la consommation du ciment portland pur, renommé pour ses hautes qualités et d'un emploi quasi universel, on a cherché à préparer des ciments de diverses compositions avec certaines restrictions d'emploi.

Le ciment pouzzolanique est constitué d'un mélange finement pulvérisé de clinker et de substances hydrauliques dont la quantité varie de 20 à 50 %. Parmi celles-ci on utilise des roches volcaniques poreuses (pouzzolane), des roches sédimentaires à base de silice amorphe (diatomite, tripoli), divers déchets siliceux industriels. Le ciment pouzzolanique est exclusivement réservé en tant que ciment spécial pour la construction d'ouvrages sous l'eau et souterrains; par contre il ne peut être employé dans le cas de fortes variations de température; sa prise est lente.

Le ciment de haut fourneau est un mélange de clinker et produit fini de laitier de haut fourneau finement moulu (chapitre XVI). Il résiste très bien à l'eau et est utilisé dans les ouvra-

ges en béton et en béton armé non soumis à de trop fortes variations de température ou d'humidité.

Cette substitution partielle du clinker par des sous-produits (laitier) ayant subi au préalable un traitement thermique dans des fours métallurgiques s'avère très économique puisqu'il permet de réduire son prix de revient. En effet, le prix d'un ciment de haut fourneau contenant de 50 à 70 % de laitier est de 30 à 40 % inférieur à celui d'un ciment portland pur.

Liants à résistance chimique. Parmi ces liants on distinguera les ciments antiacides, les bétons et les mastiques. Le ciment antiacide est à base de verre liquide ou d'une solution de verre [solution aqueuse de silicates alcalins de formule générale $(K, Na)_2O \cdot nSiO_2$] préparé sans cuisson du mélange avec addition de substances antiacides finement pulvérisées (andésite, diabase, quartz) et de fluosilicates de sodium Na_2SiF_6. Le ciment antiacide porte le nom de la substance inerte: ciment quartzeux, ciment andésique, etc...

La poudre de ciment est constituée par un mélange de substances inertes pulvérisées et de fluosilicate de sodium. En gâchant le mélange avec du verre liquide il se prend en masse et durcit rapidement. La prise et le durcissement résultent de la réaction entre le verre liquide et le fluosilicate de sodium avec formation d'un gel d'acide silicique à propriétés liantes.

Les ciments antiacides sont utilisés pour les isolations réfractaires des appareils chimiques, ainsi que pour la préparation de mortiers et de bétons spéciaux. Dans le cas de l'appareillage chimique (collecteurs d'acide, tours d'absorption acide, réacteurs, etc...) afin d'assurer une meilleure isolation chimique des parties métalliques on les recouvre d'abord d'une pellicule de polyisobutylène ou de caoutchouc et ce n'est qu'ensuite que l'on y dépose la couche de ciment antiacide. A la base de ces ciments on prépare des mastics résistant à l'action des acides utilisés pour le montage de divers appareils chimiques.

5. Industrie du verre

Propriétés, types et usages du verre. Le verre est un corps amorphe ayant des propriétés optiques particulièrement intéressantes: transparence, homogénéité et invariabilité des indices optiques dans le temps et sur de grandes surfaces; possibilité en modifiant la composition chimique du mélange d'obtenir des verres avec des propriétés optiques différentes. Tous les verres sont caractérisés par leur grande résistance chimique (acides, solutions de divers sels), leur grande dureté et leur faible conductibilité thermique. Par contre, les verres possèdent du point de vue matériau de construction un certain nombre d'inconvénients: fragilité et mauvaise conductibilité thermique et, par conséquent, mauvaise résistance thermique.

On classe les verres d'après leur usage et leur composition chimique. Dans le tableau 16 on a fait figurer la composition chimique des verres les plus courants utilisés dans l'industrie et pour les besoins ménagers.

Tableau 16

Composition chimique moyenne de quelques verres industriels et ménagers

Types de verres	Substances, en % en poids							
	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	PbO	B_2O_3
Verre en tables * .	70-73	1,5-2	8-10	3-4	14-15	—	—	
Verre blanc à bouteille *	69-72	3-4	9-10	2-4	15-16	—	—	
Verre de laboratoire ordinaire	73-75	—	6-10	0-3	15-16	0-3	—	0-1
Verre cristal	55-77	—	—	—		10-13	30-35	—
Verre pyrex	68-70	3-5	6-8	1-2	8-10	5-6	—	2-3
Verre optique ** . . .	47-65	—	—			6	45	—
Verre diffusant *** .	69-73	4-6	4-5		11-16	2-6	—	—
Verres spéciaux (soufflés sous vide) **** . .	69-70	—	5-6	3-4	12-13	4	—	—
Fibre de verre . . .	48-56	10-18	5-16	0-8	0,5-2	—	—	6-13

Remarque.— Certains verres de ce type peuvent également contenir d'autres composants: * Fe_2O_3—jusqu'à 0,5%; ** AS_2O_3—0,25%; *** ZnO jusqu'à 6%, F—4—9%; **** BaO—5%.

Fabrication du verre. La matière première pour la fabrication du verre doit contenir des oxydes vitrifiants, c'est-à-dire des oxydes acides, alcalins, alcalino-terreux, qui, par fusion, donneront une masse vitreuse ou verre, possédant des propriétés spéciales données à l'avance. Parmi ces substances ce sont le sable quartzeux, l'acide borique et le bore, la soude, le sulfate de soude et le sulfate de potasse (K_2CO_3), le calcaire ou la craie, la magnésite, le baryte ($BaSO_4$), le carbonate de baryum ou withérite ($BaCO_3$), le kaolin ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$), le minium ($Pb_3O_4$) ou la litharge (PbO), le carbonate de zinc, la néphéline $(Na, K)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, le feldspath (alumo-silicate de sodium, de potassium, de calcium), ainsi que les débris de verre et certains sous-produits industriels, en particulier les laitiers de haut-fourneau. En outre, pour éliminer les inclusions gazeuses on adjoint dans la masse du verre des substances clarifiantes ($NaNO_3$, AS_2O_3, NH_4Cl), des décolorants (NiO, Se, des composés du cobalt et du manganèse), des opacifiants pour la fabrication des verres opaques, opales, opalins et de l'émail (phosphates et fluorures), des colorants qui forment dans le verre des solutions vraies et colloïdales, des réducteurs, etc....

La fabrication du verre comprend les opérations suivantes: 1) préparation de la matière première, 2) cuisson du mélange dans des fours à verre et 3) fabrication des objets en verre. Comme dans le cas des

autres produits silicatés, la composition du mélange doit correspondre à la nature et à la qualité du produit à obtenir, ainsi que contribuer à réduire le plus possible la durée de la cuisson.

La préparation de la matière première consiste en un enrichissement physique ou chimique de la matière première principale — le sable quartzeux, en un séchage et une pulvérisation des divers matériaux entrant dans la composition du verre, et enfin une préparation de la charge proprement dite d'après des recettes spéciales. La composition quantitative de la charge dépend essentiellement de la composition chimique de la matière première elle-même et de celle du verre à obtenir. Pour activer la cuisson, la charge a vitrifier est soigneusement mélangée et parfois même façonnée en briquettes.

La cuisson du verre est un processus thermique au cours duquel ont lieu des phénomènes physiques et physico-chimiques, des réactions chimiques complexes. Elle se réalise en plusieurs stades: formation de silicates, vitrification de la masse, dégazage; homogénéisation et refroidissement de la masse vitreuse.

Le stade de la fusion ou de la formation des silicates s'achève vers 900-1000 °C. Ce stade est caractérisé par le fait qu'il ne reste pas des composants individuels qu'on pourrait différencier dans la charge, toute la masse s'est transformée en silicates vitreux; la majorité de gaz formés à la suite de la dissociation du calcaire, de la baryte, etc... se sont évaporés. Vers la fin de ce stade la masse vitrifiée est constituée de silicates de calcium, de magnésium, de sodium, de potassium, ainsi que de grains de silice libre en excès.

Le stade de la vitrification de la masse se produit entre 1000 et 1200 °C et consiste en une dissolution de grains de quartz et de silicates excédentaires dans la masse fondue. Ce processus est assez prolongé et exige plus de temps que celui de la formation de silicates. Vers la fin de ce stade la masse vitrifiée devient liquide, transparente, mais elle n'est pas encore homogène, car elle renferme un grand nombre d'inclusions gazeuses.

Les stades de dégazage et d'homogénéisation se produisent dans la zone du four à température la plus élevée, entre 1450 et 1500 °C, au moment où la masse se trouve à l'état le moins visqueux. Au cours de ces opérations la masse est non seulement débarrassée des inclusions gazeuses visibles (dégazage ou clarification), mais acquiert une composition homogène (homogénéisation).

Le stade de refroidissement de la masse consiste en une progressive augmentation de sa viscosité jusqu'à une certaine limite correspondant à la possibilité de la façonner (viscosité de travail). Au cours du refroidissement la température baisse de 200 à 300° et atteint alors 1050-1250 °C.

Des phénomènes physico-chimiques et des réactions chimiques étant très complexes, la vitesse du processus de la cuisson dépend

d'un grand nombre de facteurs. C'est ainsi qu'il est très important pendant les stades de la clarification et de l'homogénéisation que la température soit suffisamment élevée. En augmentant la température on arrivera donc à réduire la durée de ces deux stades grâce à la diminution de la viscosité.

La durée de la cuisson pourra encore être diminuée en augmentant dans la charge la quantité des corps facilement fusibles, c'est-à-dire

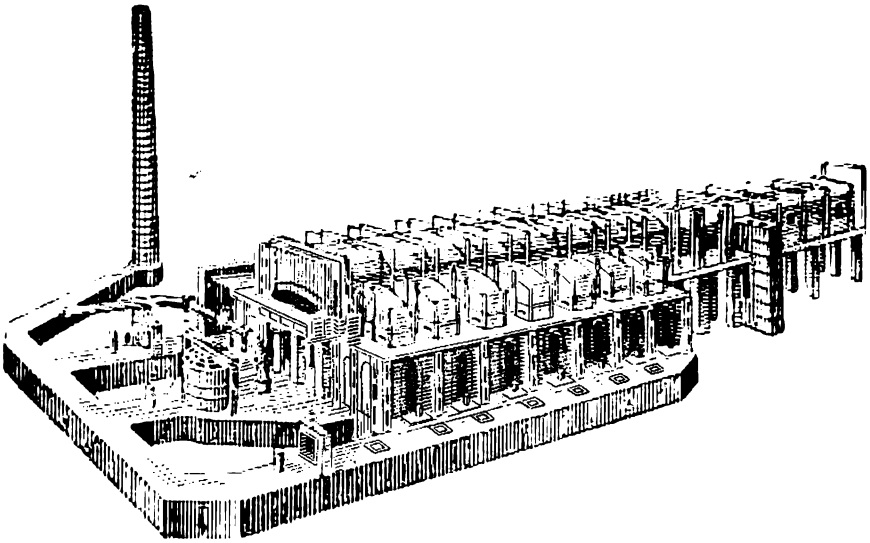


Fig. 120. Four de verrerie (vue générale)

en augmentant le rapport des oxydes alcalins et alcalino-terreux totaux par rapport à la silice, ou bien en y introduisant des accélérateurs: composés du fluor, anhydride borique, anhydride arsénieux en mélange avec du $NaNO_3$ ou de KNO_3.

Les accélérateurs abaissent la température de fusion de la phase liquide en détruisant le réseau cristallin des divers composants, facilitent la dissolution des gaz dans la masse fondue, accélérant, par conséquent, son éclaircissement.

Les fours de verrerie appartiennent à 2 types: les fours à pots à fonctionnement périodique et les fours à bain à fonctionnement continu.

Les fours périodiques dont le rendement est assez faible sont utilisés pour la fabrication de verres spéciaux: verres d'optique, verres cristals, verres artistiques.

Les fours à bain sont employés pour la fabrication de la plupart des verres courants. Ce sont des constructions à 2 étages (fig. 120). A l'étage supérieur se trouve la chambre de travail tandis qu'à l'étage

inférieur sont disposées les installations de récupération de chaleur des gaz sortants (générateur), les conduits et les vannes d'amenée d'air et de combustible gazeux et d'évacuation des gaz d'échappement. La construction et le principe de fonctionnement des bains rappellent ceux des fours Martin (chapitre VII, fig. 37 et chapitre XVI).

La chambre de travail du four se compose du bain et de la zone à flamme directe. Le bain repose sur des piliers et ses parois intérieures sont revêtues de carreaux réfractaires à base de chamotte ou de silice. La partie du bain où se fait la cuisson est généralement séparée de la zone de refroidissement par un couloir étroit ou un étranglement des parois.

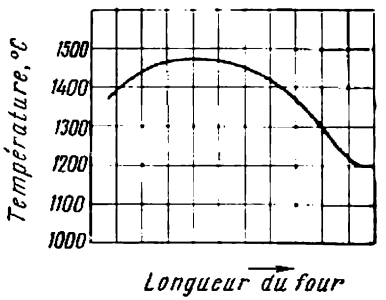


Fig. 121. Variation de la température au cours de la cuisson du verre à vitres

La longueur d'un four à bain moderne est d'environ 30 m. Le flux continu de la masse fondue se déplace le long du four depuis la zone de chargement vers l'endroit de sortie de la masse. Le régime thermique varie suivant la longueur du four, mais demeure constant pour chacune des zones du bain (fig. 121).

Fabrication des objets en verre. Cette fabrication se fait en 2 stades: le premier stade ou fabrication consiste à obtenir l'objet de la masse vitreuse plastique à température voisine de 1200 °C par divers modes de moulage — soufflage des objets creux, étirage en feuilles, en tube et en longs fils, laminage entre des rouleaux comme l'on obtient la tôle en métallurgie, pression.

Le deuxième stade ou finition consiste à donner à l'objet sa forme définitive, par doucissage et polissage de sa surface, en le décorant. Dans l'intervalle entre ces 2 stades l'objet est soumis à la recuisson, c'est-à-dire au chauffage jusqu'à une température donnée qui annulera les effets résiduels de trempe et empêchera la dévitrification. La température de la recuisson doit être assez élevée afin d'assurer une mobilité suffisamment grande des particules de la masse sans, toutefois, entraîner la déformation de l'objet. Pour les verres ordinaires la température de la recuisson varie entre 500 et 560 °C.

L e s o u f f l a g e est le principal mode de fabrication des objets en verre creux. Industriellement le soufflage se fait à l'aide d'air comprimé sur des machines automatiques marchant en continu, du type feeder ou sous pression réduite. Dans les machines feeders une quantité de verre fondu donnée (paraison) est éjectée du four par le feeder et tombe dans le moule ébaucheur qui donne à l'objet sa forme provisoire; de là, l'objet de forme provisoire passe dans un autre moule, le moule finisseur, dans lequel à l'aide d'air comprimé on lui donnera sa forme définitive. Dans les machines à fonctionnement sous

pression réduite le remplissage des moules se fait par aspiration à l'aide du vide, tandis que le soufflage de l'objet se fait par de l'air comprimé.

L'é t i r a g e, utilisé pour obtenir des verres en tables, des tubes et tiges de verre, se fait sur des machines automatiques. C'est ainsi que la fabrication des tubes est réalisée à l'aide d'un mandrin creux en chamotte animé d'un mouvement de rotation et à l'intérieur duquel

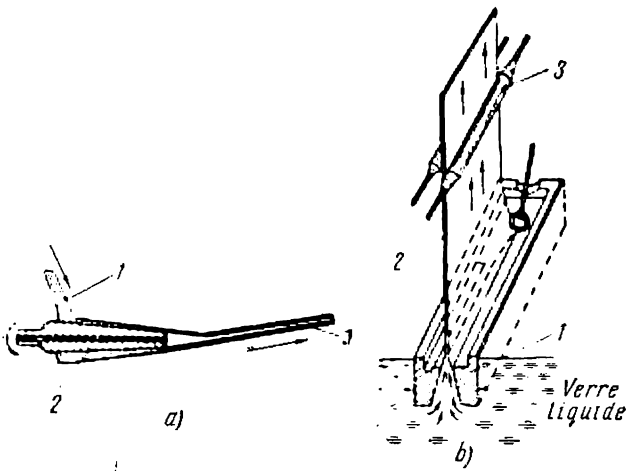


Fig. 122. *b*)Etirage de tubes de verre: *1* — paraison de verre liquide; *2* — mandrin rotatif; *3* — tube de verre. *b*) Etirage de verre en tables: *1* — débiteuse en chamotte; *2* — bande de verre; *3* — rouleaux

est insoufflé de l'air comprimé (fig. 122, *a*). La masse de verre liquide arrivant du four le long d'une gouttière enrobe la surface extérieure du mandrin et s'en détache à sa partie inférieure où elle est prise par un dispositif spécial de la machine à étirer les tubes. Le rôle de l'air comprimé est de maintenir la forme du tube en empêchant l'affaissement de ses parois. Entre le mandrin et la machine étireuse, le tube traverse un long tunnel dans lequel il subit la recuisson.

Pour la fabrication du verre en tables, à la place du mandrin on utilise une pièce allongée en chamotte (fig. 122,*b*) fendue en son milieu (débiteuse) que l'on plonge dans le verre liquide, celui-ci pénètre par la fente à l'intérieur de la débiteuse et en sort sous forme d'une bande de verre. La bande de verre est ensuite entraînée vers le haut par une série de rouleaux de guidage disposés au-dessus de l'appareil et passe dans une longue cheminée où se font à la fois l'étirage et la recuisson du verre.

L a p r e s s i o n est utilisée dans le cas de la fabrication en grande série d'articles pleins ou creux à parois épaisses de forme simple. La pression est obtenue à l'aide d'un feeder amenant une quantité de

verre donnée ou paraison dont la forme varie avec la nature de l'objet à presser. Les paraisons tombent du feeder dans une presse automatique dans laquelle la masse de verre liquide et chaude prend sa forme définitive.

Le laminage est employé pour la fabrication du verre épais et verre ornemental en tables. La masse de verre liquide et chaude provenant du bain passe entre 2 rouleaux creux refroidis par de l'eau. De là, le verre laminé traverse un four-tunnel où il subit la recuisson. Dans le cas de verre ornemental, la surface du rouleau possède un motif décoratif en creux ou en relief.

Le traitement mécanique du verre en plus des opérations d'usinage courant telles que coupe, tournage, perçage consiste en un polissage de la surface du verre à l'aide de poudres abrasives à base d'oxyde de fer.

Le verre dans la technique chimique. Le verre utilisé pour la préparation d'instruments et d'appareils chimiques doit posséder non seulement de la résistance chimique, mais encore d'autres qualités, en particulier de la résistance thermique, puisque dans la plupart des cas les réactions chimiques se passent avec de brusques variations de température. Les verres réfractaires contiennent outre les oxydes vitrifiants ordinaires (SiO_2, CaO, Na_2O, K_2O), des composés qui augmentent leur résistance chimique : B_2O_3, Al_2O_3, ZnO, BaO. En faisant varier les proportions de ces divers composés on obtient des verres résistant bien à l'action des acides et des bases caustiques ou carbonatées.

A partir de ces verres réfractaires on fabriquera donc une grande variété de récipients et d'appareils de laboratoire et pour les usages semi-industriels ainsi que certaines pièces pour les appareils industriels.

Les verres de silice ayant un grand pouvoir réfractaire (jusqu'à 1000 °C) et des propriétés antiacides remarquables sont très utilisés dans les divers processus chimiques.

Les verres de silice non transparents sont préparés à partir de sable quartzeux à 99,5 % de SiO_2 par fusion dans des fours électriques, tandis que les verres de silice clairs sont préparés par fusion du cristal de roche à 99,9 % de SiO_2, également dans des fours électriques mais sous vide très poussé.

CHAPITRE XVI

MÉTALLURGIE

1. Classification des métaux. *

L'industrie qui produit les métaux et la science qui étudie les procédés de fabrication des métaux à partir des minerais et d'autres matières premières portent le nom de métallurgie.

La métallurgie remonte à une époque déjà fort ancienne. Dès le début de la civilisation humaine (avant notre ère) l'homme connaissait déjà le fer, le cuivre, l'argent, l'or, le mercure, le platine et l'étain.

Dans la classification périodique des éléments chimiques de Mendéléev, les métaux occupent le plus grand nombre de cases parmi tous les autres éléments. Du point de vue métallurgie, la classification des métaux que nous proposons est sensiblement différente de celle du système périodique de Mendéléev. Notons que jusqu'à maintenant il n'a pas encore été élaborée de classification de métaux basée sur des considérations rigoureusement scientifiques. On utilise toujours la classification ancienne qui s'est établie empiriquement avec le temps et basée d'après certains caractères des métaux comme leur répartition dans la nature, leurs usages, leurs propriétés physiques et certaines propriétés chimiques.

Les métaux se subdivisent en 2 grands groupes: les métaux noirs ou ferreux et les métaux colorés ou non ferreux. Au premier groupe appartiennent le fer, le chrome, le manganèse; au deuxième groupe, tous les autres métaux. Evidemment c'est une classification assez arbitraire. En effet, le chrome, par exemple, est classé dans le groupe des métaux noirs alors que c'est un métal blanc et dur; de même le manganèse est de couleur gris-argent, et le fer lui-même qui n'est jamais véritablement noir. Parmi les métaux non ferreux seuls le cuivre, de teinte vert-rougeâtre et l'or de teinte jaune sont nettement

* La classification que nous proposons ici n'est pas une classification officielle et définitive du point de vue du niveau de la métallurgie actuelle, c'est pourquoi, en ce moment, on est en train d'élaborer une classification moderne des métaux basée sur d'autres principes.

colorés ; tandis que tous les autres métaux non ferreux sont assez difficilement distinguables les uns des autres par leurs couleurs puisque celles-ci ne varient que par des nuances de teintes, du gris-argent au rougeâtre.

Les métaux non ferreux sont groupés en 4 classes : 1. métaux lourds : cuivre, plomb, étain, zinc, nickel. 2. Métaux légers : aluminium, magnésium, calcium, potassium, et sodium. On classe également dans ce groupe le baryum, le beryllium, le lithium et les autres métaux alcalins et alcalino-terreux. 3. Métaux précieux ou nobles : platine, iridium, osmium, palladium, ruthénium, rhodium, or et argent. 4. Métaux rares — tous les métaux qui ne figurent pas dans les classes précédentes. A cette classe appartiennent, en particulier, les métaux difficilement fusibles : tungstène, molybdène, vanadium, tantale, titane, circonium et niobium ; on y groupe aussi parfois le cobalt ; les métaux légers : beryllium, lithium, rubidium, etc... ; les métaux dispercés : germanium, gallium, thallium, indium et rhénium, ainsi que le sélénium et le téllure qui font plutôt partie des métalloïdes que des métaux proprement dit ; les métaux de terre rare : lanthane, yttrium, hafnium ou celtium, cérium, scandium, etc... ; la sous-classe des métaux radio-actifs : thorium, radium, actinium, protactinium, polonium, uranium et les éléments uraniques. Dans la classe des métaux rares on distingue souvent un groupe spécial, dit groupe de métaux mineurs constitués par l'antimoine, le mercure, le bismuth.

A l'état solide les métaux se présentent sous une forme cristalline dont les atomes sont disposés suivant un ordre constant et bien déterminé formant ce que l'on appelle un réseau spatial. La structure du métal à l'état solide est déterminée par la forme, la dimension et la disposition respective de ses cristaux. Les propriétés mécaniques ainsi que les autres prop iétés d'un métal dépendent de sa structure cristalline.

La forme des cristaux des principaux métaux appartient à plusieurs structures : structure cubique centrée (les cristaux du α-Fe, Cr, V, Mo, W, K, Na et les autres métaux dont le nombre de coordination est 8). Structure cubique à faces centrées (les cristaux du γ-Fe, Ni, Co, Cu, Al, Au, Ca et les autres métaux dont le nombre de coordination est 12) ; structure hexagonale serrée (les cristaux du Zn, Mg, Cd, Ti et les autres métaux dont le nombre de coordination est 12). Les métaux se transforment facilement en des formes allotropiques, c'est-à-dire peuvent exister sous différentes formes cristallines selon les conditions de cristallisation et de refroidissement à l'état solide (polymorphisme). C'est justement sur la propriété des métaux de se transformer par polymorphisme qu'est basé le traitement thermique des métaux (la recuite, la trempe).

Alliages. Les métaux forment des alliages dont l'importance dans les diverses industries est énorme. On désigne sous ce terme des substances dures, obtenues par fusion de corps simples ou éléments, ou de divers corps composés.

Les alliages les plus importants du point de vue pratique, sont ceux des substances cristallines. C'est pourquoi la notion d'alliage est réservée plutôt aux métaux. La structure des alliages chimiquement stables doit être homogène, car des cristaux hétérogènes sous l'action d'agents chimiques peuvent constituer des couples électrochimiques favorisant la corrosion du métal. L'homogénéité de la structure des alliages dépend essentiellement du réseau cristallin des corps constituant l'alliage. D'après le nombre de corps formant l'alliage, on distinguera les alliages binaires, ternaires, quaternaires, etc... Les mieux étudiés jusqu'à maintenant sont les alliages binaires.

Les alliages sont caractérisés par les réactions spécifiques existant entre des différents corps constituant l'alliage. A l'état liquide ces réactions consistent en un déplacement total des atomes et des molécules existant dans l'alliage et la formation d'un liquide homogène. Tandis qu'à l'état solide ces réactions aboutissent à la formation d'un mélange homogène cristallin constitué par des différents corps de l'alliage ou de leur solution, ou, enfin, formation entre eux de composés chimiques. A chacun de ces 3 types de réaction, entre les différents corps de l'alliage à l'état solide, correspond un système de cristallisation bien déterminé et une structure particulière. **Le premier type** conserve sa forme cristalline bien individualisée et forme avec les cristaux des autres corps un mélange physique. **Le deuxième type** est caractérisé par la formation de solutions solides. Quant au **troisième type,** il est caractérisé par la formation de composés chimiques de composition rigoureusement constante résultant de la réaction entre les différents corps de l'alliage. Par conséquent, la composition chimique des cristaux formés, dont la composition est le plus souvent indépendante de celle de l'alliage et de la température, peut être représentée par une formule bien définie (par exemple, $CuAl_2$, $FeAl_3$, Fe_3C, etc...).

Les minerais et leur traitement préalable. Les roches métallifères contenant des métaux utiles en quantité telle qu'elles sont économiquement exploitables par les procédés techniques actuels sont désignées sous le terme général de minerais. La plupart du temps les minerais se présentent sous forme d'un complexe de différents minéraux et de substances amorphes appelées stérile ou gangue. Le minerai est désigné sous le nom du métal que l'on extrait: minerai, de cuivre, de plomb, cuivre-nickel, plomb-zinc, etc... Le minerai est dit simple s'il ne contient qu'un seul métal (en quantité industriellement exploitable), et composé ou polymétallique s'il est constitué par 2 ou plusieurs métaux exploitables. Selon la composition des minéraux on distingue des minerais sulfurés, oxydés ou natifs. Les minerais oxydés sont ceux dont le métal se trouve à l'état d'oxyde ou à l'état de corps contenant de l'oxygène, tels que silicates, carbonates, etc...

Les minerais de cuivre, de plomb, de zinc se présentent le plus souvent sous forme de minerais sulfurés, dont le métal est combiné

au soufre ($CuFeS_2$ — chalcopyrite, PbS — galène, ZnS — blende, etc...) Les minerais de fer appartiennent au groupe des minerais oxydés.

Dans les minerais natifs le métal se trouve à l'état d'alliage naturel. C'est le cas, par exemple, de l'or. La gangue est généralement formée de quartz, de silicates, d'alumine, de baryte, de pyrite, d'oxyde de fer, etc...

Les minerais sont dits a c i d e s, lorsque la gangue est constituée principalement par de l a s i l i c e (SiO_2), b a s i q u e s, dans le cas où elle est formée de CaO, MgO, FeO, et m o y e n s, lorsque le rapport des composés basiques à la silice correspond à peu près à leur teneur dans les scories correspondantes.

Pour qu'une roche soit susceptible d'être exploitée en tant que roche métallifère et puisse être appelée minerai, il faut qu'elle satisfasse à un certain nombre de conditions, dont la plus importante est sa teneur en métal consideré. C'est ainsi qu'au niveau de la technique actuelle il faut que le minerai de fer contienne au moins 30 % Fe, le minerai de zinc — 3 % Zn, le minerai de cuivre — 0,5 % Cu.

Selon la teneur du métal dans le minerai on distinguera les minerais riches et les minerais pauvres (cette distinction est d'ailleurs assez arbitraire). Par conséquent, suivant la composition chimique et sa richesse le minerai sera traité soit directement, soit après avoir été enrichi (procédé d'enrichissement — voir chapitre II).

Pour extraire le métal le minerai doit être tout d'abord débarrassé de sa gangue et ensuite être décomposé afin de libérer le métal de ses composés chimiques. L'ensemble de ces diverses opérations constitue ce que l'on appelle le p r o c e s s u s m é t a l l u r g i q u e. Pour accroître la vitesse de ces diverses réactions, les opérations sont menées soit en utilisant des températures élevées, dans ce cas les processus sont appelés p r o c e s s u s p y r o m é t a l l u r g i q u e s (cuisson, fusion, distillation), soit en traitant le minerai par des solutions de substances chimiques aqueuses, dans ce cas ils seront dits: processus hydrométallurgiques (lixiviation, précipitation).

2. Métaux ferreux

Préparation de la fonte. Le fer existe sous plusieurs formes allotropiques: fer alfa (α-Fe), fer gamma (γ-Fe) et fer delta (δ — Fe).

Le fer alfa (α-Fe) possède des propriétés magnétiques et stabilité à température inférieure à 910 °C, il a son réseau cristallin cubique centré ; le carbone y est dissous en faible quantité : 0,02 % à 723 °C ; 0,006 % à la température ordinaire. La solution solide du carbone dans le α-Fe est appelée f e r r i t e.

A la température de 910 °C α-Fe se transforme en γ-Fe ayant son réseau cubique à faces centrées. Le fer gamma (γ-Fe) dissout

le carbone en quantité plus considérable que α-Fe: 0,8 % à 723 °C, 2 % à 1130 °C.

La solution solide du carbone dans γ-Fe est dite a u s t é n i t e.

A la température de 1401 °C le fer gamma se transforme en fer delta, cristallisant de nouveau dans le réseau cubique centré qu'il conservera jusqu'à la température de fusion, soit 1530 °C. Les composés

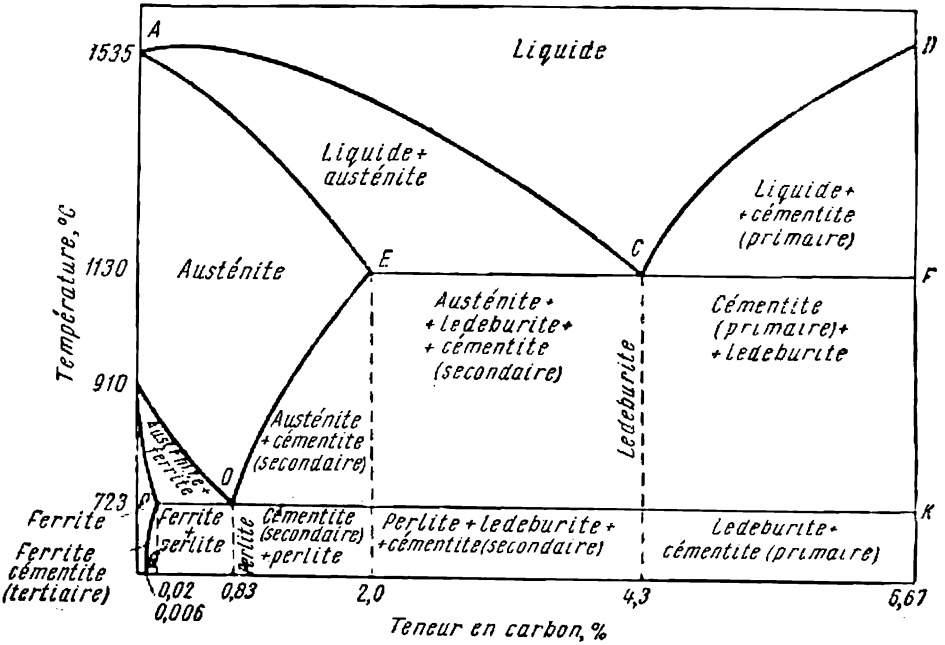


Fig. 123. Diagramme de variation de phases et de structure du système fer-cémentite

chimiques du fer avec le carbone (carbure de fer) Fe_3C sont appelés c é m e n t i t e. Le fer chimiquement pur est blanc-grisâtre, de densité 7890 kg/m^3. Il possède une grande conductibilité thermique et électrique et une grande perméabilité magnétique; il est très malléable, se forge et se mate facilement, se lamine et se soude.

A la base du fer on obtient un grand nombre d'alliages. La consommation du fer et de ses alliages atteint près de 92-93 % de tous les métaux utilisés. Parmi les alliages ce sont surtout ceux contenant du carbone qui ont le plus d'importance.

Le diagramme de la figure 123 nous montre les variations de phases et de structure du système fer-cémentite qui se produisent dans l'alliage fer-carbone en fonction de la température. La partie gauche du diagramme-zone où la teneur en carbone est inférieure à 2 %, correspond à un système à 2 composants, solubles l'un dans l'autre à l'état

liquide et à l'état solide, c'est-à-dire que l'on peut lui appliquer les règles indiquées au chapitre IV relatives à la figure 14. La partie droite du diagramme-zone où la teneur en carbone est supérieure à 2 %, reproduit le schéma de la figure 13, c'est-à-dire correspond à un système à 2 composants solubles l'un dans l'autre à l'état liquide mais non à l'état solide. Tous les alliages fer-carbone à température supérieure à celle délimitée par la courbe *ACD* se trouvent à l'état liquide. Cette courbe montre la température du début de cristallisation des alliages en fonction de leur teneur en carbone. Au-dessus de la courbe *AECF* tous les alliages sont à l'état solide. L'eutectique des alliages fer-carbone, à 4,3 % de carbone se solidifie vers 1130 °C et porte le nom de l e d e b u r i t e, constitué, à la température supérieure à 723 °C, par un mélange de grains d'a u s t é n i t e et de c é m e n t i t e, et à la température inférieure à 723 °C de p e r l i t e et de c é m e n t i t e.

L'alliage à 6,67 % de carbone correspond à la cémentite Fe_3C. Le point *E* du diagramme (1130 °C) correspond à la limite de solubilité du carbone dans le fer solide (2 % C).

Le point *O* correspondant à la température de 723 °C et à une teneur de 0,83% de carbone est dit point e u t e c t o ï d e, car à la différence du point eutectique, l'alliage en ce point est constitué non de métaux liquides, mais d'une solution solide d'austénite au moment du passage du fer γ en fer α. Cet alliage, de même que l'alliage eutectique a une composition bien définie (0,83 % C) et la plus basse température de formation (723 °C). Il est constitué par un mélange de grains de cémentite et de ferrite et porte le nom de p e r l i t e.

Au cours du refroidissement des alliages, à la température de 723 °C, le fer γ passe en fer α avec libération de la cémentite. C'est pourquoi tout l'austérite se désagrège sous forme d'un mélange de grains de perlite. Par chauffage les transformations se font en sens contraire. C'est ainsi qu'à 723 °C le fer α passe en fer γ qui dissout le carbone se trouvant dans l'alliage avec la formation d'une solution solide d'austénite.

La droite *PK* est appelée l i g n e d e t r a n s f o r m a t i o n d u p e r l i t e e t d e l ' a u s t é n i t e.

Sur le diagramme on a représenté également la structure de tous les alliages intermédiaires. Les alliages contenant moins de 2 % de carbone sont dits a c i e r s, ceux qui en contiennent plus de 2 % sont dits f o n t e. Si dans une fonte la plus grande partie du carbone est combinée au fer sous forme de Fe_3C, la fonte est dite f o n t e b l a n c h e. Par un refroidissement lent de la fonte fondue, une partie de Fe_3C se décompose en libérant du carbone libre (graphite) ; une telle fonte sera dite alors f o n t e g r i s e. La fonte blanche est très dure, mais extrêmement fragile, par conséquent, ne pourra pas être travaillée. Par contre la fonte grise, elle, est moins dure, moins fragile et se travaille bien.

Pour préparer la fonte on utilise 4 types de minerais de fer :

Le minerai d'oxyde de fer magnétique ou fer magnétique, contenant de 50 à 70 % de fer à l'état de magnétite — Fe_3O_4.

Ces minerais contiennent peu de soufre et sont difficilement réduits.

Le minerai d'oxyde de fer anhydre (hématite rouge), contenant de 50 à 70 % de fer à l'état d'hématite Fe_2O_3. Les oxydes de fer rouges sont plus facilement réduits que les minerais précédents et contiennent généralement peu de phosphore et de soufre.

Les oxydes de fer rouges à 40-50 % Fe et contenant jusqu'à 30-40 % de silice sont appelés quartzite. Ces minerais doivent être préalablement enrichis.

Le minerai d'oxyde de fer hydraté ou hématite brune contient le fer à l'état d'oxyde hydraté — $Fe_2O_3 \cdot n\,H_2O$ avec une quantité variable d'eau adsorbée. Ce minerai est plutôt pauvre en fer (de 25 à 50 %). Les minerais des gisements d'hématite brune sont souvent contaminés par des impuretés: phosphore, soufre et parfois arsenic. Ces minerais, comme les précédents doivent être enrichis.

Le minerai de carbonate de fer ou hématite spathique renferme de 30 à 37 % de Fe à l'état de sidérite — $FeCO_3$. Après grillage leur teneur en fer augmente jusqu'à 50-60 %. Ce minerai est caractérisé par l'absence de soufre et de phosphore.

Pour préparer la fonte manganésée et ses alliages par le procédé du haut fourneau on ajoute au minerai de fer un minerai de manganèse à 20-52 %. Mn, généralement sous forme de pyrolusite — MnO_2, de braunite — Mn_2O_3, de manganite — $Mn_2O_3 \cdot H_2O$ ou de hausmannite Mn_3O_4.

Pour son traitement thermique la préparation préalable du minerai de fer comprend généralement les opérations suivantes: concassage, criblage, triage selon la grosseur des éléments, ajustement du mélange, enrichissement, agglomération des débris sous forme de gravier dans des fours spéciaux. Le mélange préparé est versé dans le haut fourneau en même temps que le combustible (coke) et le fondant. Bien souvent le minerai est préalablement aggloméré avec le fondant, cette pratique est de plus en plus employée dans le procédé du haut fourneau.

Pour ce procédé les meilleures dimensions des constituants du mélange sont les suivantes: de 40 à 100 mm pour le minerai, de 40 à 80 mm pour le coke, et de 30 à 80 mm pour le calcaire. Quant à la composition du coke, elle doit correspondre à 80-86 % de C, à 2-7 % d'humidité, 1,2-1,7 % de soufre et sa teneur en cendres ne pas dépasser 15 % et le taux des substances volatiles devra être moins de 1,5 %, le pouvoir calorifique de 31 000 à 34 000 kJ. En outre, il devra avoir une grande ténacité puisque dans les parties basses du four il sera amené à supporter une pression du lit de fusion qui se trouve au-dessus de lui.

Le coke brûlant dans le creuset donne naissance aux dépens de l'oxygène insufflé à un gaz riche en oxyde de carbone réduisant les oxydes de fer. Par combustion le coke dégage beaucoup de chaleur

formant ainsi des conditions favorables pour les réactions physico-chimiques et la formation de produits de fusion.

L'emploi dans les hauts fourneaux du charbon de bois en tant que réducteur est assez limité.

Le rôle du fondant est de former avec la gangue du minerai et les cendres du coke des laitiers facilement fusibles constitués de silicates et d'aluminates de calcium et de manganèse. La gangue et les cendres étant constitués généralement de SiO_2 et de Al_2O_3, on utilisera donc le fondant sous forme de calcaire ($CaCO_3$) ou de la dolomite $CaCO_3 + MgCO_3$.

Processus de fusion dans le haut fourneau. Les hauts fourneaux appartiennent à la catégorie des fours à cuve de section circulaire (chapitre VII). Le minerai de fer, le coke et le fondant y sont versés par la partie supérieure au moyen d'élévateur à bennes ou chariots basculants (skips).

Au cours de la fusion, la fonte et le laitier formés sont évacués du creuset séparemment par des trous de coulée appropriés. L'air est insufflé dans le four par des tuyères aménagées dans la zone d'ouvrage. Au niveau de cette zone la réaction de l'atmosphère est oxydante et le carbone contenu dans le coke est brûlé suivant la réaction:

$$C + O_2 = CO_2 + 400{,}9 \text{ kJ.}$$

Le gaz carbonique formé est ensuite réduit par le carbone du coke porté au rouge jusqu'au stade d'oxyde de carbone:

$$C + CO_2 = 2CO - 165{,}8 \text{ kJ.}$$

Les gaz formés dans le creuset montent à l'intérieur du four, réchauffent au passage le lit de fusion et réagissent en tant que réducteurs avec ses composants. Au cours de la préparation de la fonte d'affinage la température la plus élevée dans le haut fourneau atteint 1800 °C, tandis qu'en préparant du ferrosilicium — 2000 °C. Au niveau du gueulard la température des gaz varie entre 250° et 275 °C. La pression de l'air injecté au niveau des tuyères pour des fours de 1000 m^3 de capacité est d'environ 2,2 atm.

A mesure que le lit de fusion descend du niveau du gueulard vers une zone plus chaude il sera le siège des réactions suivantes: décomposition de ses divers constituants, réduction des oxydes de fer et des autres composés, formation de la fonte (carburation du fer), du laitier et fusion.

La décomposition des constituants de la masse débute par une déshydratation qui se termine vers 200 °C. Ensuite, jusqu'à 400 °C, il y a décomposition des hydrates. Quant aux carbonates ils seront décomposés à des températures différentes: $FeCO_3$ vers 380-400 °C, $MnCO_3$ vers 500-550 °C, $MgCO_3$ vers 550-600 °C, $CaCO_3$ vers 800-900 °C. Dans la zone de décomposition il y a également dégagement de substances volatiles restées dans le coke.

La réduction des oxydes de fer constitue le but principal de la fusion au haut fourneau. Les oxydes de fer solides sont réduits par l'oxyde de carbone dans l'ordre suivant: $Fe_2O_3 \rightarrow$ $\rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow FeO \rightarrow Fe$.

La réduction ne sera possible que si la liaison de l'oxygène avec le réducteur sera plus forte qu'avec le métal.

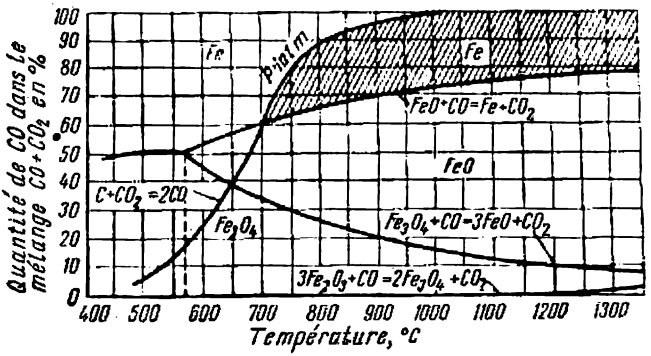


Fig. 124. Courbes d'équilibre du fer, de ses oxydes et du carbone avec la phase gazeuse constituée de CO et de CO_2

La réduction des oxydes de fer par l'oxyde de carbone se fait par les réactions suivantes:

$$3Fe_2O_3 \text{ (solide)} + CO = 2Fe_3O_4 \text{ (solide)} + CO_2 + 63{,}1 \text{ kJ}$$

$$Fe_3O_4 \text{ (solide)} + CO = 3FeO \text{ (solide)} + CO_2 - 22{,}4 \text{ kJ}$$

$$FeO \text{ (solide)} + CO = Fe \text{ (solide)} + CO_2 + 13{,}2 \text{ kJ}.$$

A l'état d'équilibre des réactions de réduction correspond dans la phase gazeuse (pour une température donnée) un rapport bien défini des pressions partielles $\frac{p_{CO}}{p_{CO_2}}$ ou des concentrations $\frac{CO}{CO_2}$, la valeur de la constante pour chacun de ces équilibres étant

$$K = \frac{p_{CO}}{p_{CO_2}}.$$

La figure 124 représente les courbes d'équilibre du fer et de ses oxydes ainsi que celles du carbone avec la phase gaseuse constituée de CO et de CO_2.

Chaque ligne du diagramme correspond au changement du rapport d'équilibre $\frac{CO}{CO_2}$ survenant avec le changement de la température pour une réaction donnée.

Chaque zone du diagramme, délimitée par les courbes d'équilibre, correspond aux limites de température et à la composition de la phase gazeuse dans laquelle l'une ou l'autre des phases solides est stable.

La zone supérieure correspond à l'état stable du fer métallique. Plus la phase gazeuse est riche en oxyde de carbone, moins stable sera l'équilibre et mieux se fera la réduction du fer. Dans la pratique la composition du gaz de four est loin de sa composition d'équilibre, et le gaz qui sort du four renferme encore un certain pouvoir réducteur non utilisé.

A une température supérieure à 570 °C l'oxyde ferreux étant instable, l'oxyde de fer magnétique sera réduit jusqu'au stade de fer:

$$^1/_4Fe_3O_{4solide} + CO = {}^3/_4Fe_{solide} + CO_2 + 17{,}2 \text{ kJ}.$$

La réduction des oxydes de fer peut également être obtenue par du carbone solide. Ce type de réduction est dit réduction directe, tandis que la réduction par l'oxyde de carbone est dite réduction indirecte. La réduction des oxydes solides directement par du carbone solide est insignifiante du fait que la surface de contact du minerai avec le coke est plutôt restreinte et aussi parce que la diffusion dans la phase solide des corps réagissants est lente. D'après A. A. Baikov et B. V. Stark la réaction de réduction serait le résultat de réactions partielles suivantes:

$$FeO_{solide} + CO = Fe_{solide} + CO_2 + 13{,}2 \text{ kJ}$$
$$\underline{C + CO_2 = 2CO - 165{,}8 \text{ kJ}}$$
$$FeO_{solide} + C = Fe_{solide} + CO - 152{,}6 \text{ kJ}.$$

L'évolution simultanée de ces réactions partielles et, par conséquent, de la réaction totale, n'est possible que dans les conditions correspondant à la zone striée du diagramme de la figure 124. Pour que la réduction directe puisse se faire il faut que le passage du gaz carbonique en oxyde de carbone se fasse avec une vitesse qui compenserait la dépense de l'oxyde de carbone utilisé pour la réduction. Par conséquent, plus la température sera élevée, plus la réduction directe se fera énergiquement.

Les oxydes de manganèse sont partiellement réduits suivant les réactions:

$$2MnO_2 + CO = Mn_2O_3 + CO_2 + 226{,}8 \text{ kJ}$$
$$2Mn_2O_3 + CO = 2Mn_3O_4 + CO_2 + 170{,}2 \text{ kJ}$$
$$Mn_3O_4 + CO = 3MnO + CO_2 + 51{,}9 \text{ kJ}.$$

L'oxyde de manganèse est surtout réduit dans la zone des températures élevées aux dépens du carbone:

$$MnO_{solide} + C_{coke} = Mn_{solide} + CO - 287{,}4 \text{ kJ}.$$

Ceci explique pourquoi la plus grande partie du manganèse n'est pas réduite et passe dans le laitier. Lorsqu'on traite les minerais de manganèse la consommation du combustible est plus élevée. La réduction faible de silice est surtout le résultat de l'action du carbone solide à température élevée suivant la réaction:

$$SiO_2 + 2C = Si + 2CO - 634{,}7 \text{ kJ}.$$

Le manganèse et la silice réduits se dissolvent dans le fer. Dans le minerai de fer le phosphore se trouve le plus souvent à l'état de $Ca_3(PO_4)_2$ et au cours de la fusion au haut fourneau, grâce à la présence de la silice, le phosphore est réduit totalement :

$$Ca_3(PO_4)_2 + nSiO_2 + 5C = 3CaO \cdot nSiO_2 + 5CO + P_2 - Q.$$

Il en sera de même pour le nickel et le cuivre qui passent intégralement dans la fonte. Tandis que le chrome, le titane et le vanadium dans les conditions de traitement du haut fourneau, ne le sont pas (pour l'être il leur faut une température très élevée) et passent dans le laitier.

Préparation de la fonte (carburation du fer). Le stade final de la réduction du minerai est la formation d'un fer spongieux, dont les pores sont remplies d'oxyde de carbone. Ce dernier se décompose à la surface du fer avec libération de carbone qui réagit alors avec le fer en le carburant :

$$2CO = CO_2 + C$$
$$3Fe + C = Fe_3C$$
$$3Fe + 2CO = Fe_3C + CO_2 .$$

La carburation du fer entraîne un abaissement de la température de fusion (fig. 123). L'eutectique fer-carbone (4,3 % de C) fond déjà à 1130 °C. Le fer ainsi carburé et fondu traverse alors la masse de coke en dissolvant au passage une quantité supplémentaire de carbone et se rassemble finalement dans le creuset sous forme de fonte, renfermant jusqu'à 4,5 % de carbone.

La silice favorise la décomposition du carbure de fer Fe_3C avec formation dans la fonte de carbone sous forme de graphite, ce qui augmente sa ténacité. C'est pourquoi la fonte utilisée pour la fabrication d'objets par moulage (fonte de moulage) contient toujours une forte proportion de silice.

Le laitier commence à se former après la réduction et la carburation du fer et la fusion de la fonte. La composition et la qualité d'une fonte ainsi que la marche générale du four, dépendent des conditions dans lesquelles se forme le laitier. La température de fusion du mélange gangue + fondant doit être comprise entre 1250 et 1350 °C. Pour qu' une telle température puisse être atteinte, il faut que le mélange de fusion contienne CaO, MgO, Al_2O_3 et SiO_2 dans des proportions bien déterminées. Le laitier en fusion étant plus léger que la fonte en fusion surnage dans le creuset.

Pour éviter que FeO ne passe dans le laitier, il est nécessaire d'augmenter l'alcalinité du laitier (par un excès de CaO)

$$FeO \cdot SiO_2 + CaO = CaO \cdot SiO_2 + FeO$$
$$FeO + CO = Fe + CO_2.$$

La basicité élevée du laitier est également nécessaire pour débarrasser le métal du soufre et du phosphore. Dans ce cas les sulfures de

fer et de manganèse réagissent avec le CaO du laitier selon les réactions :

$$FeS + CaO = FeO + CaS$$
$$MnS + CaO = MnO + CaS.$$

Le sulfure de calcium formé est soluble dans le laitier et non dans le métal.

On distingue 3 classes de fontes : fonte de moulage, fonte d'affinage et fonte spéciale.

La fonte de moulage est destinée à fabriquer des objets par moulage. Leur cassure est grise (présence de grains de graphite). Elles contiennent de 2 à 4 % Si et près de 0,3 % P. Une fonte contenant du phosphore se moule mieux. La fonte contenant du Ni, Cr, V est dite fonte alliée et est utilisée pour des moulages spéciaux.

La fonte d'affinage sert à la fabrication de l'acier. Suivant le mode de l'affinage on distingue les fontes Bessemer, Martin et Thomas. La fonte Bessemer est transformée en acier dans des convertisseurs à revêtement acide, par insufflation dans la fonte liquide de l'air comprimé. C'est une fonte pauvre en silice et contenant moins de 0,07 % de phosphore. La fonte Martin est traitée dans des fours Martin. Elle doit contenir de 0,6 à 0,9 % de silice, moins de 0,3 % de phosphore et moins de 0,06 % de soufre.

La fonte Thomas est transformée en acier dans les convertisseurs Thomas à revêtement basique. L'acier obtenu a une teneur élevée en phosphore (1,5-2 %) et une faible teneur en silice (près de 0,5 %).

Parmi les fontes spéciales on distingue ferrosilicium (de 10 à 12 % Si), fonte miroitante (de 12 à 20 % de Mn) et ferromanganèse (de 60 à 80 % de Mn).

La composition du gaz de four ou gaz de gueulard se rapproche de celle du gaz de générateur (contient près de 30% CO) et est utilisée pour le chauffage. Les laitiers de haut fourneau sont utilisés comme matières premières pour la fabrication de matériaux de construction.

Une installation sidérurgique type (fig. 125) comprend un haut fourneau *1*, un élévateur à bennes *2* qui alimente le four en mélange de fusion, un réchauffeur d'air *3* généralement au nombre de 3 par haut fourneau et une aire de coulage *4* pour le coulage de la fonte en lingots. La description détaillée du haut fourneau a été donnée au chapitre VII, figure 31.

Le rendement d'un haut fourneau est déterminé par le coefficient d'utilisation de son volume, qui est égal au rapport du volume utile du four (depuis la sole du creuset jusqu'au niveau supérieur du lit de fusion) à la quantité de fonte produite par 24 heures. Pour un four fabriquant une fonte d'affinage le coefficient d'utilisation varie entre 0,5 et 0,8 m^3/t. La consommation de coke par tonne de fonte produite s'élève à 0,75-0,85 t.

L'air d'insufflation est réchauffé jusqu'à une température voisine de 1000 °C. Ceci permet de diminuer la consommation de coke et d'éle-

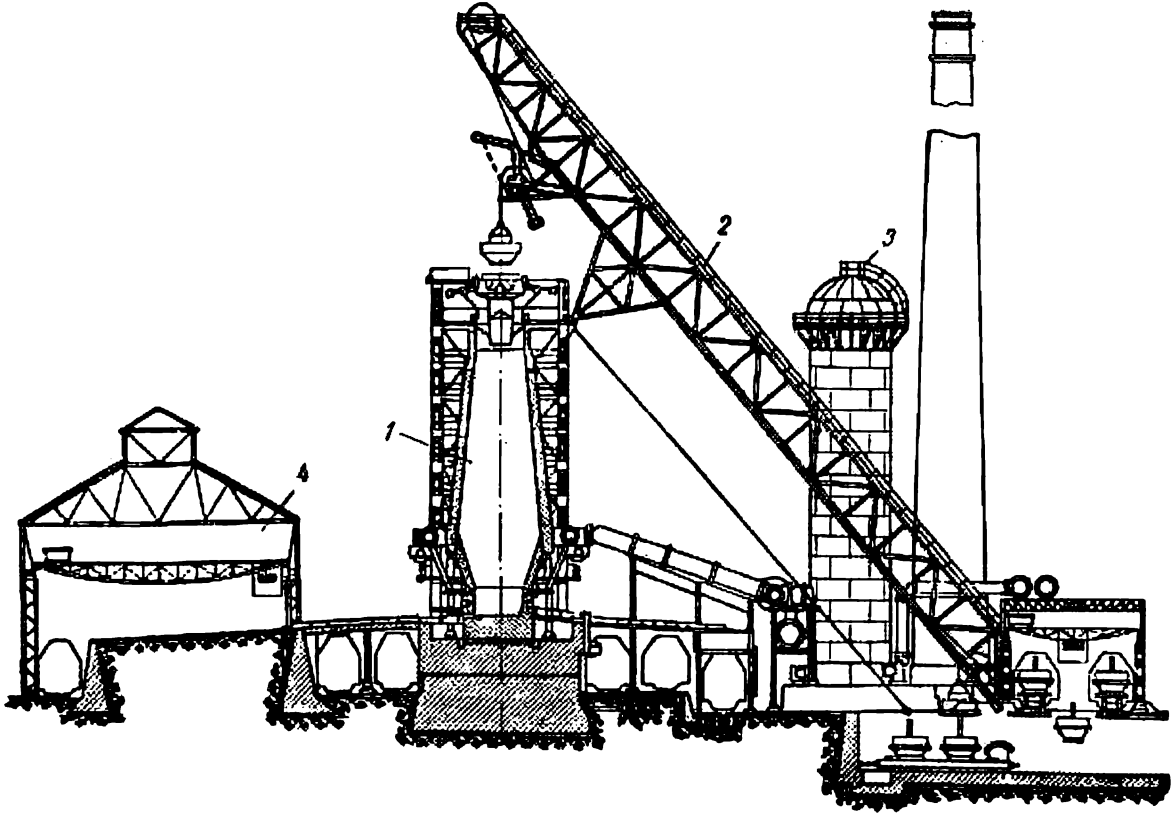


Fig. 125. Schéma d'une installation sidérurgique: *1* — haut fourneau; *2* — élévateur à bennes; *3* — générateur de chaleur; *4* — aire de coulage

ver la température du gaz au-dessus des tuyères. L'air est donc réchauffé par le gaz provenant du haut fourneau dans un réchauffeur d'air (générateur de chaleur) après avoir été au préalable débarrassé de poussières.

Le réchauffeur d'air (fig. 126) est une tour cylindrique en tôle d'acier doublée intérieurement de briques réfractaires en chamotte. Il a 45 m de hauteur et 9 m de diamètre. A l'intérieur la tour est divisée en 2 parties : chambre de combustion *4* et chambre à remplissage de briques réfractaires formant une grille avec des canaux de circulation. Le gaz de four arrive par la conduite *1* et brûle dans la chambre *4*. L'air nécessaire pour la combustion du gaz est amené par la conduite *6*. Les produits de combustion circulent à l'intérieur de la tour d'abord de bas en haut, puis de haut en bas à travers les canaux de remplissage, la réchauffent et sortent finalement du four par la cheminée *2* à la température de 150-200 °C. Dès que la température de la partie supérieure du réchauffeur d'air atteint 1200 °C, on arrête la combustion du gaz (en fermant à l'aide des registres les conduites *1* et *6*, ainsi que la cheminée *2*, et on fait traverser le remplissage chaud, de bas en haut, par un courant d'air froid qui est ensuite insufflé dans le haut fourneau. L'air froid est amené dans la tour par les ouvertures *3*, tandis que l'air réchauffé sort par la conduite *7*.

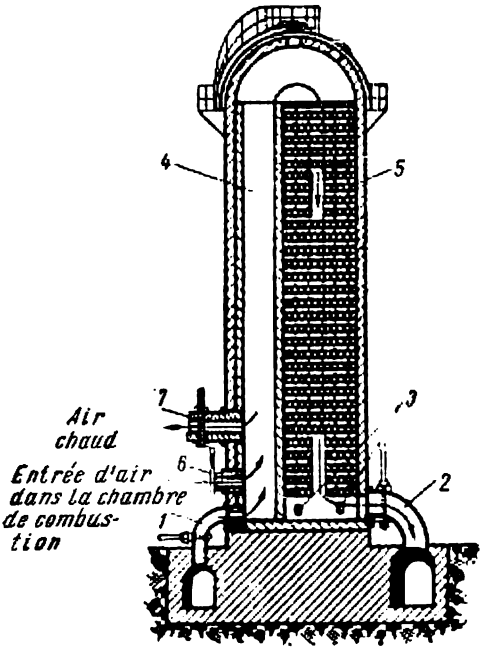


Fig. 126. Réchauffeur d'air : *1, 6, 7* — conduites de gaz ; *2* — cheminée ; *3* — amenée d'air froid ; *4* — chambre de combustion ; *5* — chambre à remplissage

Le réchauffeur d'air fonctionne en travail périodique. Pour que le haut fourneau puisse fonctionner en continu, il faut qu'il y ait plusieurs réchauffements. D'autre part, pour accélérer les processus qui se passent dans le haut fourneau, on lui insuffle de l'air enrichi d'oxygène et de gaz combustible naturel.

Fabrication de l'acier. La transformation de la fonte en acier consiste à diminuer par oxydation sa teneur en carbone, à la débarrasser le plus possible du soufre et du phosphore et à régler sa teneur en silice, en manganèse et en autres éléments jusqu'à des valeurs nécessaires.

L'oxydation du carbone se fait par l'un des 2 procédés: 1) procédé du convertisseur, dans lequel la fonte liquide est insufflée par un courant d'air comprimé et 2) procédé Martin, qui consiste en une addition dans la fonte liquide d'oxydants solides tels que minerai de fer, battitures, etc....

Dans les deux cas le carbone est oxydé à l'oxyde de carbone et à gaz carbonique, tandis que les impuretés, telles que silicium et manganèse, passent dans les laitiers à l'état de SiO_2 et MnO. Pour éliminer ensuite le soufre et le phosphore, il est nécessaire de maintenir dans les laitiers un excès d'oxyde de calcium. La transformation de la fonte en acier peut se faire soit par le procédé acide, soit par le procédé basique. Le procédé acide n'est employé que pour la fonte à faible teneur en phosphore et en soufre. Le procédé Martin est utilisé pour la préparation de l'acier aussi bien par voie acide que par voie basique dans des fours Martin dont la description a été donnée au chapitre VII. Le procédé acide est réalisé dans un four à revêtement acide en ajoutant au mélange à fondre du sable quartzeux. Tandis que dans le procédé basique la sole et les parois du four sont recouvertes de magnésite ou de dolomite, et le fondant est ajouté sous forme de calcaire.

La transformation de la fonte en acier par le procédé réfractaire acide est appelé procédé Bessemer, tandis que le procédé basique est connu sous le nom de procédé Thomas.

Le procédé Bessemer a été proposé par Bessemer vers le milieu du siècle dernier (1856).

La fonte liquide est versée dans le convertisseur piriforme *1*, (fig. 127) en tôle d'acier revêtu de briques réfractaires acides *2*. Le fond du récipient est muni d'une série d'orifices *3* par lesquels est insufflé l'air comprimé à la pression de 2 à 4 atm selon l'épaisseur de la masse du métal. Un dispositif spécial *4* implique au convertisseur un mouvement de rotation. La fonte est versée par l'ouverture *5* lorsque le convertisseur est dans sa position horizontale. Après que la fonte ait été versée on met en route le système d'insufflation d'air et l'appareil est placé dans sa position verticale.

Au cours de l'insufflation d'air dans la fonte fondue le fer est oxydé le premier:

$$2Fe + O_2 = 2FeO + 518{,}8 \text{ kJ}.$$

L'oxyde ferreux formé réagit avec le Si et le Mn:

$$Si + 2FeO = 2Fe + SiO_2 + 369{,}6 \text{ kJ}$$

$$Mn + FeO = Fe + MnO + 126{,}4 \text{ kJ}.$$

Les impuretés oxydées surnagent et sont éliminées en même temps que les laitiers. A ce moment la température du métal atteint 1600 °C. La durée de cette période est de 3 à 4 minutes. On l'appelle période de formation de laitier.

Au cours de la seconde période, l'oxyde ferreux réagit avec le carbone:

$$C + FeO = Fe + CO_2 - 75 \text{ kJ}.$$

L'oxyde de carbone, éliminé à travers l'ouverture du convertisseur, brûle avec une flamme blanche éblouissante.

Par suite d'une diminution du taux de carbone dans le métal au cours de la troisième période, son oxydation est ralentie, tandis que celle de Si, Mn et Fe est accélérée.

Grâce à la température élevée obtenue à la suite des réactions exothermiques, une partie du fer, du manganèse et de ses composés oxygénés est évaporée ce qui explique pourquoi pendant cette période

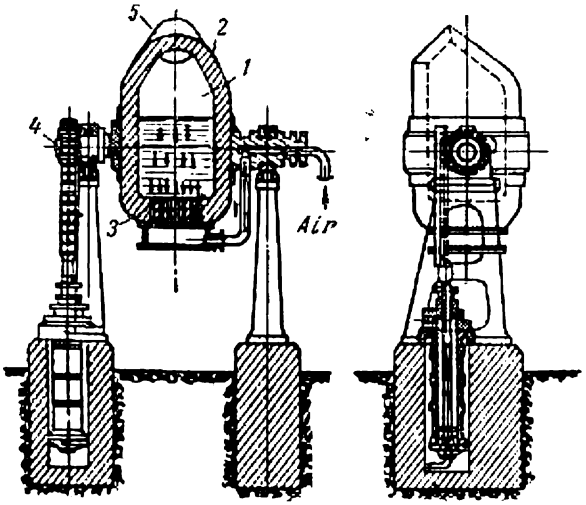


Fig. 127. Convertisseur utilisé pour la conversion de la fonte en acier: *1* — convertisseur; *2* — revêtement; *3* — orifices; *4* — dispositif de rotation; *5* — ouverture d'alimentation

la couleur de la flamme sortante est d'un brun foncé (présence de Fe_3O_4, Mn_3O_4). La durée d'insufflation d'air à travers la fonte liquide dépend de la quantité de celle-ci et varie de 10 à 18 minutes. Après arrêt de l'insufflation d'air l'acier n'est pas encore complètement prêt, puisqu'il contient encore du FeO dont la présence dans l'acier va le rendre cassant aussi bien à chaud qu'à froid. Pour réduire FeO on ajoute à la masse soit dans le convertisseur, soit dans la gueuse, au moment de sa coulée, un désoxydant qui peut être de la fonte miroitante ou du ferrosilicium avec production des réactions suivantes:

$$2FeO + Si = 2Fe + SiO_2$$

$$FeO + Mn = Fe + MnO.$$

Le phosphore contenu dans la fonte passe dans l'acier.

Le procédé Bessemer présente un certain nombre d'inconvénients: nécessité d'employer une fonte exempte de phosphore et de soufre, pertes élevées de métal (le rendement en acier par rapport à la fonte

ne dépasse guère 89-91 %) et enfin difficulté d'obtenir des aciers de composition et de qualité déterminées.

Toutefois, la productivité élevée du convertisseur, surtout en utilisant de l'air enrichi en oxygène, l'absence de frais de combustible et la manipulation relativement simple de l'installation ont fait que ce procédé est couramment utilisé pour la fabrication des aciers comme étant économiquement le plus intéressant.

Le procédé Thomas fut inventé par Thomas, en 1878, pour transformer en acier une fonte phosphoreuse.

Ce procédé diffère de celui de Bessemer en ce que le phosphore de la fonte, au cours d'insufflation d'air est tout d'abord oxydé en P_2O_5 qui réagit avec le calcaire et les substances du revêtement (CaO et MgO) pour former du $4\ CaO \cdot P_2O_5$ qui passe dans le laitier et constituera un engrais phosphorique intéressant (sa teneur en P_2O_5 varie entre 14 et 16 %). Afin de diminuer l'usure du revêtement, on ajoute de la chaux CaO directement dans le convertisseur.

Procédé Martin. Ce procédé de conversion de la fonte en acier fut proposé par Martin en 1864. Il permet de convertir les fontes de composition variée. Dans les fours Martin il est possible également de refondre de la ferraille, des débris de métaux, des copeaux. Les pertes de métal sont insignifiantes. Si, dans le cas de la ferraille, on ajoute en même temps du minerai de fer, on obtient une quantité d'acier supérieure au poids de la fonte mise en fabrication. A l'heure actuelle près de 85 % de l'acier fabriqué est obtenu par le procédé Martin. Cependant ce procédé est moins économique que celui de convertisseur, car la construction du four Martin revient sensiblement plus cher que celle d'un convertisseur. C'est pourquoi le procédé Martin est moins développé que celui du convertisseur.

Dans le procédé Martin le carbone et les impuretés de la fonte sont oxydés par les oxydes de fer.

Par ce procédé on fabrique, dans les fours à revêtement basique les aciers ore-procès et les aciers scrap-procès.

Dans le procédé scrap le mélange à fondre est constitué de 60 à 85 % de ferraille (scrap) et de 15 à 40 % de fonte. Ce procédé est utilisé dans les usines qui ne possèdent pas de haut fourneau.

Dans ce procédé la fonte étant plus fusible, est chargée en dernier, par-dessus la ferraille, ce qui facilite la fusion de celle-ci. Au cours du chauffage et de la fusion une partie du fer est oxydée en oxyde ferreux qui transmettra ainsi l'oxygène aux impuretés. Vers la fin de la fusion le silicium est oxydé presque complètement, le manganèse dans une proportion de 60 à 80 %, le phosphore de 30 à 40 %, le manganèse dans une proportion de 60 à 80 %, le phosphore de 30 à 40 %, le chrome de 50 % et le carbone de 25-35 %. L'extraction de l'acier se fait après l'avoir au préalable désoxydé dans le four à l'aide d'alliages de fer selon les réactions examinées ci-dessus.

Le rendement en acier par m^2 de la sole du four atteint 12 t par 24 h.

Fabrication de l'acier dans les fours électriques. Pour préparer des aciers au carbon de haute qualité et des aciers spéciaux on utilise des fours électriques à arc, dans lesquels la température atteint facilement 2000 °C, ce qui permet de préparer des aciers difficilement fusibles et de mener le processus en présence de laitiers fortement basiques, en outre, ceci facilitera une élimination plus complète du soufre et du phosphore. Par suite de l'absence de flamme oxydante, il sera possible d'y créer une atmosphère réductrice et d'obtenir ainsi des aciers plus désoxydés, avec des teneurs très variables en carbone et en divers produits d'addition. Dans le four électrique la quantité de laitier provenant des substances d'addition est moins importante que dans les fours Martin. La description du four électrique a été donnée au chapitre VII.

Types d'aciers. Chaque type d'acier est caractérisé par sa teneur en carbone. Dans un fer techniquement pur la teneur en carbone ne dépasse pas 0,02 %. Un tel fer est très plastique, très malléable, se mate, se lamine et se soude très bien. A mesure que la teneur en carbone augmente l'acier devient plus dur et plus résistant, et en même temps sa plasticité diminue. Dans l'acier outil la teneur en carbone atteint 1,3 %.

Le manganèse, dont la teneur dans l'acier varie de 0,2 à 1,0 % et parfois davantage (dans les aciers spéciaux), accroît sa résistance et sa dureté et, en même temps, diminue sa plasticité. La teneur moyenne en silicium ne dépasse guère 0,4 %, par contre dans les aciers au silicium, elle est supérieure à 0,5 %. Le silicium augmente la limite de résistance des aciers.

Le nickel, le chrome, le tungstène, le molybdène, le vanadium, le cobalt, le titane et certains autres métaux sont ajoutés aux aciers en vue d'obtenir des aciers à propriétés spéciales. Selon la composition chimique on distingue l'acier au carbone et l'acier allié (acier au chrome, au molybdène au chrome-nickel-tungstène). Du point de vue utilisation les aciers se subdivisent en 3 classes: acier de construction, acier outil et acier spécial (acier inoxydable, acier antiacide, acier réfractaire).

Le soufre, le phosphore et les gaz dissous sont pour l'acier des impuretés nuisibles (fragilité à chaud et à froid). La teneur en soufre ne doit pas dépasser 0,02-0,05 %, celle du phosphore 0,03 à 0,04 %.

3. Métaux non ferreux lourds

Iudustrie du cuivre. Le cuivre est un métal d'un emploi courant dans un grand nombre d'industries. A l'état pur le cuivre a une teinte rose-clair. Sa température de fusion est 1083 °C, celle d'ébullition — 2300 °C, sa densité est 8,93. Il est très tenace, malléable, se lamine aussi bien à chaud qu'à froid. Il possède, après l'argent, la plus grande conductibilité thermique et électrique. A température ordinaire il

s'oxyde difficilement, par contre en présence de CO_2 et de H_2O il se recouvre d'une couche verte de carbonate de cuivre. Il est soluble dans HNO_3, H_2SO_4, HCl. A l'état fondu il absorbe O_2, SO_2 et autres gaz. Les impuretés de Mn, Ni, Zn, Sn donnent avec le cuivre des solutions solides, et les alliages obtenus sont plus durs et moins tenaces que le cuivre pur. Les impuretés de Bi, Pb, Sn diminuent sa malléabilité. Le cuivre est surtout utilisé pour la fabrication de fils et de câbles électriques, de bandages, de pièces de contact et de beaucoup d'autres articles conducteurs de courant électrique. Près de 50 % du cuivre produit est utilisé par l'industrie électrique. Les impuretés dans le cuivre diminuent sa conductibilité.

Possédant d'une grande conductibilité thermique, le cuivre a trouvé une grande application dans la construction de divers types d'échangeurs de chaleur, de réfrigérants, de radiateurs, de moteurs à explosion et de beaucoup d'autres installations.

Les alliages à base de cuivre ont trouvé également une quantité d'applications. L'alliage cuivre-zinc porte le nom de l a i t o n, celui du cuivre-plomb s'appelle l e b r o n z e.

Le cuivre est obtenu à partir du minerai de cuivre qui, dans la nature se présente sous forme de sulfures, d'oxydes, de mélange des uns et des autres, et enfin de cuivre natif.

Les principaux minéraux constituant les minerais de cuivre sont :

		Pourcentage de Cu (théorique)
Sulfures	Chalcopyrite $CuFeS_2$	34,5
	Bornite Cu_3FeS_3	55,5
	Covelline CuS	66,4
	Chalcosine Cu_2S	79,8
Oxydes	Cuprite Cu_2O	88,8
	Ténorite CuO	79,9
	Malachite $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$	57,3
	Azurite $2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$	55,1
	Chrysocolle $CuSiO_3 \cdot 2H_2O$	36,0
	Cuivre natif	jusqu'à 99,9

Pour la métallurgie le minerai le plus important est celui sulfuré (près de 80 % de tous les minerais). La teneur du cuivre dans les minerais varie entre 1 et 5 % ; les minerais contenant moins de 0,5 % de Cu sont non rentables, du point de vue niveau technique actuel.

Bien souvent les minerais de cuivre contiennent outre le cuivre une quantité d'autres métaux : zinc, plomb, nickel, molybdène, ainsi que du sélénium, arsenic, tellure, thallium, or et argent.

Les minerais sulfurés pauvres en cuivre et les minerais polymétalliques sont toujours enrichis par la flottation ; on obtient alors des concentrés de cuivre à 10-30 % de Cu. Tandis que l'enrichissement des minerais polymétalliques par la flottation sélective fournit en outre des concentrés de plomb, de zinc, de nickel, etc. constituant

la matière première pour la préparation des métaux correspondants. En dehors des minerais de cuivre, le cuivre est obtenu également à partir des déchets et des sous-produits industriels, ainsi que de la refonte d'objets de récupération en cuivre ou en ses alliages. Par ce procédé on prépare jusqu'à 30 % du tonnage mondial du cuivre produit.

L'extraction du cuivre à partir des minerais et des concentrés se fait par l'un des deux procédés suivants: le procédé pyrométallurgique et le procédé hydrométallurgique. Le choix du procédé dépend de la composition chimique et minéralogique du minerai, de sa teneur en cuivre et des conditions locales.

Le procédé pyrométallurgique est utilisé pour le traitement des minerais sulfurés, oxydés et mixtes. Dans ce cas on peut extraire du minerai ou de ses concentrés en même temps que le cuivre des métaux précieux. Par les procédés pyrométallurgiques on prépare près de 90 % de tout le cuivre produit dans le monde. Quant au procédé hydrométallurgique, il n'est utilisé que pour le traitement des minerais oxydés et du cuivre natif; dans ce cas on n'extrait pas de métaux précieux.

Procédés pyrométallurgiques. Le minerai de cuivre ne contient pas uniquement des sulfures de cuivre, de fer et d'autres métaux, mais aussi une roche stérile, constituée d'oxydes de silice, d'aluminium, de fer, de calcium, etc... Si l'on fond l'ensemble de ce minerai, par refroidissement, la masse fondue se séparera en 2 couches: la couche inférieure constituée de sulfures de densité voisine de 5, tandis que la couche supérieure sera formée d'oxydes de densité voisine de 3. Le mélange fondu des sulfures, surtout de sulfures de cuivre et de fer, porte le nom de matte ($Cu_2S \cdot nFeS$), tandis que le mélange fondu constitué d'oxydes porte le nom de laitier.

La matte est un produit intermédiaire qui sera transformé ultérieurement en cuivre brut. Par conséquent, dans le procédé pyrométallurgique on distinguera 2 phases essentielles: 1) fusion et obtention de la matte et 2) affinage de la matte fondue par insufflation d'air comprimé pour obtenir du cuivre brut.

La préparation de la matte est obtenue dans des fours à réverbère ou à cuve. Les fours à cuve comportant à leur base une chemise d'eau sont dits four à water-jacket. Le four à réverbère rappelle beaucoup le four Martin (chapitre VII), il est employé pour la fonte de concentrés et de débris de minerai.

On distingue 3 procédés pyrométallurgiques: acido-réducteur, pyriteux et semi-pyriteux. Le procédé acido-réducteur est le plus utilisé.

Lorsqu'on traite le minerai dans le four à réverbère on doit d'abord le soumettre à une cuisson préalable de façon à oxyder la plus grande partie des sulfures de fer en oxydes ferreux et ferrique, tandis que le cuivre demeure à l'état de Cu_2S. La fonte du minerai préalablement grillé (teneur résiduelle en soufre voisine 10 %) dans les fours à réverbère permet d'obtenir une matte riche en cuivre.

Le grillage d'un minerai de cuivre ou de son concentré donne naissance à une série de réactions:

$$FeS_2 \longrightarrow FeS + S$$
$$2CuS \longrightarrow Cu_2S + S$$
$$2CuFeS_2 \longrightarrow Cu_2S + 2FeS + S.$$

A coté des réactions de dissociation, on trouve également des réactions d'oxydation du soufre et du sulfure de fer par l'oxygène de l'air:

$$S + O_2 \longrightarrow SO_2$$
$$2FeS + 3O_2 \longrightarrow 2FeO + 2SO_2.$$

L'oxyde est également oxydé:

$$2Cu_2S + 3O_2 \longrightarrow 2Cu_2O + 2SO_2.$$

Toutefois, en pratique, seul le sulfure de fer est oxydé, car l'oxyde cuivreux réagit avec le sulfure de fer et redonne du sulfure cuivreux:

$$Cu_2O + FeS \longrightarrow Cu_2S + FeO.$$

Le grillage du minerai est réalisé soit dans des fours à lit fluidisé, soit dans des fours mécaniques à soles multiples analogues à ceux utilisées pour le grillage des pyrites (chapitre VII). Les gaz de récupération sont utilisés pour la préparation de l'acide sulfurique.

Les concentrés de cuivre grillés sont ensuite fondus dans des fours à réverbère pour obtenir la matte. Afin de transformer la gangue en laitier on lui ajoute un fondant, constitué de quartz et de calcaire dans des quantités telles qu'ils forment avec la gangue et les cendres du combustible un mélange fondu et des laitiers très fusibles de densité faible et de ténacité peu élevée. Le four à réverbère est chauffé par mazout ou par de la poussière de charbon. La température dans le four atteint 1550-1600 °C.

Le processus de la formation de la matte est assez compliqué. Le concentré grillé contient encore d'autres corps: Cu_2S, FeS, FeO, Al_2O_3, CaO, SiO_2 qui sont également versés dans le four. Sous l'effet de hautes températures, fondent en premier lieu les mélanges facilement fusibles de FeS, de Cu_2S et le mélange fondu obtenu constitué de sulfures, la matte, coule dans le bassin, d'où il sera périodiquement retiré par des ouvertures aménagées dans les parois latérales du bassin. Une partie de FeS est oxydée et donne de FeO et SO_2. Au cours du grillage apparaissent des eutectiques facilement fusibles $FeO—SiO_2$ — CaO. Les mélanges primaires de silicates fondus s'écoulent dans le bassin et dissolvent sur leur passage d'autres oxydes. Le laitier est périodiquement évacué du four par des ouvertures spéciales. Dès leur sortie du four le laitier est souvent transformé en granulés et utilisé comme matériau de construction. La matte obtenue dans les fours à réverbère est constituée pour 80-90 % en poids de sulfures de cuivre et de fer, et pour 10-20 % d'oxydes d'autres métaux. A l'heure actuelle les usines préparant de la matte dans les fours à réverbère l'obtiennent avec

une teneur de 20 à 35 % de Cu. La préparation d'une matte à teneur plus élevée en cuivre entraîne des pertes plus élevées en cuivre dans le laitier.

Les deux facteurs technico-économiques principaux caractérisant le travail d'un four à réverbère sont la quantité de produit traité par 24 h et la consommation du combustible. Dans les installations modernes on arrive à fondre de 1,5 à 7 t de lit de fusion par m^2 de sole. La consommation de combustible théorique s'élève à 11-25 % du poids du lit de fusion. Par le procédé du four à réverbère on arrive à retirer des mattes à teneur en cuivre et en métaux nobles atteignant 96-99,5 %. Le gaz sulfureux en provenance de ces fours ne contient que 1,5 % SO_2.

Le processus de fusion des concentrés dans les fours électriques ne constitue qu'une variante de la fusion dans le four à réverbère. Ce procédé est particulièrement avantageux mais son emploi est encore assez limité par suite du prix élevé du courant.

Les fours à cuve (chapitre VII) sont généralement destinés à fondre du minerai en morceaux, c'est-à-dire du minerai naturel qui n'a pas été au préalable grillé, car ce processus émiette trop le minerai; en outre, le soufre contenu dans le minerai constitue une source de chaleur assez appréciable, par conséquent, son grillage préalable entraînerait une perte de chaleur non utilisée. Dans les fours à cuve on distingue trois types de fusion: pyriteuse, semi-pyriteuse et réductrice.

La fusion pyriteuse est menée généralement sans apport ou avec un apport minimum de coke (de 1,5 à 2 % par rapport au poids du lit de fusion). Ceci n'est possible que lorsque le minerai à traiter contient au moins 37 % de soufre. L'opération est menée dans une atmosphère fortement oxydante au cours de laquelle le soufre est évacué au maximum (désulfatation) et on retire une matte particulièrement riche en cuivre (jusqu'à 30 %). Le procédé pyriteux est instable et difficile à diriger.

Dans la fusion semi-pyriteuse on apporte une certaine quantité de coke: de 6 à 10 % du poids du lit de fusion mis en charge. La désulfatation est, dans ce cas, moins poussée que dans le procédé précédent et son avantage réside en ce qu'il est très souple et la matte à teneur en cuivre assez élevée.

Quant à la fusion réductrice, elle est réservée plutôt pour les minerais oxydés et grillés. La consommation du coke s'élève à 15-20 % du poids de la masse de fusion introduite. Pratiquement cette fusion est assez peu utilisée.

Aussi bien dans le cas du procédé par fusion du minerai de cuivre dans les fours à cuve que dans les fours à réverbère on lui ajoute toujours un fondant. L'air est insufflé à l'intérieur du four par des tuyères aménagées. La température de combustion la plus élevée du mélange pyrite + coke est obtenue au niveau des tuyères, où elle atteint facilement 1400-1500 °C. Les gaz chauds en s'élevant dans le four traversent le lit de fusion. Au niveau du gueulard la température des

gaz est 300 à 550 °C. Le lit de fusion en descendant dans le four est progressivement réchauffé par les gaz chauds ascendants; la pyrite, la chalcopyrite et les autres sulfures supérieurs sont dissociés. Les vapeurs de soufre formées sont évacuées avec le courant de gaz et sont oxydeés au passage en SO_2 et SO_3. Les sulfures chauffés s'enflamment et la vitesse de leur combustion augmente avec la température. Le carbone du coke est oxydé par l'oxygène et le gaz sulfureux:

$$C + O_2 = CO_2$$
$$C + SO_2 = CO_2 + {}^1/_2S_2.$$

Les principales réactions chimiques qui se produisent au cours de la fusion sont:

$$2FeS + SiO_2 + 3O_2 = 2FeO \cdot SiO_2 + 2SO_2$$
$$2Cu_2O + 2FeS + SiO_2 = 2FeO \cdot SiO_2 + 2Cu_2S.$$

Les fondants réagissent avec la silice pour donner du silicate de calcium facilement fusible:

$$CaCO_3 + nSiO_2 \longrightarrow CaO \cdot nSiO_2 + CO_2.$$

La masse en fusion constituée par un mélange de sulfures et de silicates se rassemble au bas du four d'où elle sera évacuée dans un décanteur spécial appelé c r e u s e t a n t é r i e u r dans lequel elle se séparera en plusieurs couches.

La grosseur des éléments du minerai, du fondant et du coke doit être comprise entre 20 et 150 mm. Le rendement du four est défini comme étant la quantité de masse de fusion traitée par 24 h par rapport au 1 m^2 de section du four prise au niveau de la zone des tuyères, il varie entre 60 et 130 t/m^2 et par 24 h. Par contre, le rendement en cuivre dans la matte, dans le cas du four à cuve, est nettement inférieur que dans le cas du four à réverbère et varie entre 78 et 85 %.

La fusion des minerais de cuivre avec obtention de soufre élémentaire est, en principe, analogue au procédé des fours à cuve. Il en diffère cependant, d'une part, par une consommation plus importante de coke, créant ainsi dans les couches supérieures du lit de fusion une atmosphère réductrice et, d'autre part, en ce que la fermeture du gueulard et du dispositif alimentaire est hérmétique. A température élevée le gaz sulfureux formé dans la partie inférieure du four par combustion des sulfures est réduit par le carbone du coke avec formation de CS_2 et COS, tandis que dans la partie supérieure du four jusqu'au stade du soufre élémentaire:

$$2SO_2 + 5C = CS_2 + 4CO$$
$$SO_2 + 2C = COS + CO$$
$$2SO_2 + 2C = 2CO_2 + S_2.$$

Dans la réaction de réduction du CO_2 prend également part l'oxyde de carbone. Dans la partie supérieure du four le soufre se forme par suite de la dissociation du FeS_2 dans une atmosphère privée d'oxygène.

A température supérieure à 300 °C l'humidité du minerai et de l'air réagit avec les vapeurs de soufre:

$$H_2O + 3S \rightleftarrows 2H_2S + SO_2.$$

La composition des gaz du gueulard est à peu près la suivante (en g/m³): S_2—200-220; $SO_2 + H_2$—30-35; COS—4-5; CS_2—8-16 et poussières 15-50 %.

De façon à ce que le gaz puisse être débarrassé de ses poussières avant que le soufre ne précipite, il faut que sa température à la sortie du four soit de 420 à 450 °C. Une fois purifié le gaz passe dans des appareils de contact remplis de matières poreuses de remplissage constituées de ciment argileux et d'oxyde d'aluminium hydraté. Dans le premier appareil, à température voisine de 420 °C, il se forme des vapeurs de soufre selon les réactions:

$$2SO_2 + 2CS_2 = 2CO_2 + 3S_2$$
$$SO_2 + 2COS = 2CO_2 + 1{,}5S_2.$$

Les gaz chargés de vapeur de soufre passent ensuite de l'appareil de contact dans une chaudière à chaleur perdue où ils se refroidissent. Dans l'appareil de contact suivant, à température voisine de 250 °C, on aura la réaction:

$$2SO_2 + 4H_2S = 4H_2O + 3S_2.$$

La condensation des vapeurs de soufre débute dans la chaudière à vapeur et continue, après leur sortie du deuxième appareil, dans les tours de ruissellement et dans les électrofiltres.

Fabrication du cuivre à partir de la matte. Indépendamment de la méthode utilisée pour la préparation de la matte la transformation de la matte en cuivre brut est identique et réside essentiellement dans les opérations suivantes: la matte ($Cu_2S \cdot nFeS$) en fusion est versée dans un convertisseur dans lequel on insuffle de l'air comprimé. Pendant la première phase de l'insufflation le fer est d'abord oxydé puis, après addition du quartz dans le convertisseur, scorifié selon les réactions exothermiques suivantes:

$$2FeS + 3O_2 = 2FeO + 2SO_2 + 945 \text{ kJ}$$
$$2FeO + SiO_2 = 2FeO + 2SiO_2 + 33{,}9 \text{ kJ}.$$

Une partie du sulfure de cuivre est oxydée jusqu'au stade d'oxyde cuivreux:

$$2Cu_2S + 3O_2 = 2Cu_2O + 2SO_2 + 776{,}8 \text{ kJ}.$$

Mais, par suite d'une réaction d'échange avec le FeS l'oxyde cuivreux se retransforme en sulfure de cuivre:

$$Cu_2O + FeS = Cu_2S + FeO + 132{,}0 \text{ kJ}.$$

Ainsi, durant la première phase d'insufflation d'air, il ne se produit qu'une oxydation de FeS; tandis que la formation d'oxyde cuivreux ne sera possible que lorsque tout le fer sera oxydé. Après avoir.

retiré les laitiers il reste dans le convertisseur une masse fondue constituée principalement de Cu_2S, appelée matte blanche, ayant une teneur en cuivre voisine de 78 %. L'insufflation d'air continuant, le Cu_2S est oxydé et passe à l'état d'oxyde cuivreux qui réagit avec Cu_2S et donne du cuivre :

$$Cu_2S + 2Cu_2O = 6Cu + SO_2 - 129{,}1 \text{ kJ}.$$

Le cuivre obtenu dans le convertisseur contient encore de 1 à 3 % d'impuretés et sera dit pour cela cuivre brut.

Le convertisseur utilisé pour la fabrication du cuivre se présente sous la forme d'un cylindre horizontal (fig. 128) muni le long d'une génératrice de tuyères pour l'insufflation d'air comprimé. Le cylindre est en tôle d'acier dont les parois intérieures sont revêtues de briques de magnésite. Au moyen d'un mécanisme spécial le convertisseur peut basculer autour de son axe de 180° dans les 2 sens. Une ouverture est aménagée à l'un de ses sommets par laquelle on introduit la matte en fusion, et on évacue le produit de la fusion. Les gaz formés au cours de l'opération sont évacués par l'ouverture de chargement qui, pendant le fonctionnement de l'appareil, est dirigée vers le haut. A l'intérieur du convertisseur la température doit normalement être de 1200 à 1250 °C. De façon à ce que pendant l'insufflation de l'air comprimé le contenu du convertisseur ne soit pas éparpillé l'appareil n'est rempli qu'au tiers de son volume. La durée de la première phase d'insufflation varie depuis 2 heures jusqu'à 48 heures, selon la teneur du cuivre dans la matte, tandis que celle de la seconde phase varie généralement de 2 à 3 heures seulement.

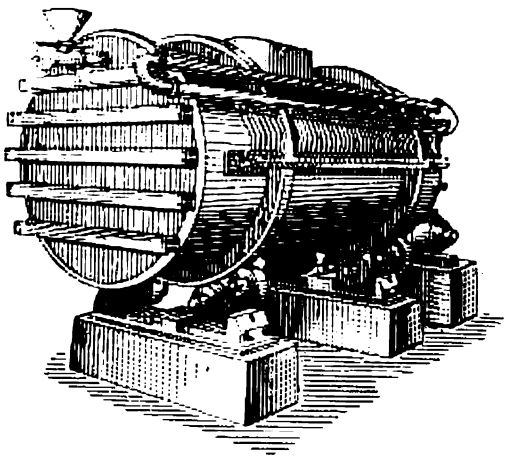


Fig. 128. Convertisseur pour la transformation de la matte en cuivre brut

Raffinage du cuivre brut. Le cuivre brut contient des impuretés : Fe, Ni, S, Zn, As, Sb, Bi, Sn, Pb, Se, Te, Au et Ag ainsi que des gaz dissous. Pour être utilisé dans l'industrie le cuivre doit contenir au moins 99 % Cu, c'est pourquoi l'on sera obligé de l'affiner.

On y arrive par deux procédés : procédé à flamme (dans des fours à réverbère) et procédé électrolytique.

Dans le procédé à flamme le cuivre brut est fondu dans un four à réverbère à température de 1300 °C. L'oxygène des gaz

chauds passant à la surface du cuivre en fusion l'oxyde partiellement en Cu_2O. Ce dernier réagit alors avec les impuretés (Me) et les oxyde:

$$Cu_2O + Me = 2Cu + MeO.$$

Les oxydes de métaux obtenus surnagent à la surface de cuivre en fusion formant un laitier que l'on évacuera aisément; une partie des impuretés est éliminée avec le gaz. Le cuivre peut encore être désacidifié en utilisant ses alliages phosphorés. Le procédé à flamme n'est employé, d'une part, que lorsque le cuivre contient peu de métaux nobles dont l'extraction n'est pratiquement pas rentable et, d'autre part, lorsque le cuivre peut être utilisé tel quel avec un taux de pureté pas trop élevé (de 99,5 à 99,7 % Cu).

Par le procédé électrolytique on arrive à éliminer d'une façon plus parfaite les impuretés contenues dans le cuivre. Pour cela on coule des anodes en cuivre brut d'un poids de 350 kg que l'on introduit dans un électrolyseur rempli d'un électrolyte constitué d'une solution de $CuSO_4$ acidifiée par de l'acide sulfurique (30-40 g/l $CuSO_4$ et 200 g/l H_2SO_4). La cathode est constituée par une plaque mince de cuivre électrolytique.

En faisant passer un courant continu l'anode se dissout progressivement et le cuivre pur se dépose à la cathode.

Dans une cuve électrolytique on installe jusqu'à 40 anodes séparées les unes des autres par des plaques cathodiques. La tension de la cuve est de 0,3 V, la charge 10 000-15 000 A, la densité du courant jusqu'à 200 A/m², la température de l'électrolyse +55 °C. Une dissolution complète de l'anode demande généralement 20-30 jours; les cathodes sont sorties de la cuve tous les 7-15 jours lorsque leur poids atteint 60-140 kg.

Le cuivre raffiné contient 99,9-99,95 % Cu.

Des boues de lavage issues du procédé électrolytique on extrait les métaux nobles, le sélénium et parfois le tellure.

Le schéma de la figure 129 représente la fabrication du cuivre par le procédé pyrométallurgique.

Le procédé hydrométallurgique du traitement de cuivre consiste en une lixiviation de minerai à la suite de laquelle le métal passe en solution. La lixiviation peut être réalisée à l'aide de l'acide sulfurique avec formation de sulfate de cuivre, ou bien à l'aide de l'ammoniac ou d'une solution de carbonate d'ammonium. Dans ce dernier cas, on aura dans la solution des sels d'ammonium complexes.

Le cuivre dissous sera libéré de la solution soit par électrolyse, soit par déplacement sous l'action du fer (cémentation), par exemple:

$$CuSO_4 + Fe = Cu + FeSO_4.$$

Les procédés hydrométallurgiques n'ont que peu d'importance dans la métallurgie moderne du cuivre; ils ne sont utilisés que pour le traitement de minerais oxydés pauvres.

Fabrication du zinc. Le zinc est surtout utilisé pour préserver le fer contre la rouille, ainsi que pour préparer des alliages avec le cuivre et le nickel (laiton, maillechort).

Au-dessous de 100 °C le zinc est fragile; entre 100 et 150 °C il devient malléable et se lamine aisément; par contre, au-dessus de 250 °C il perd à nouveau sa malléabilité. Le zinc se dissout dans les acides minéraux dilués et les alcalis. Il fond à 419,4 °C; bout à 907 °C; sa densité est de 7,1. Sous l'effet de l'air atmosphérique chargé de vapeur d'eau et de gaz carbonique, le zinc s'oxyde superficiellement et se recouvre d'une couche mince blanche de carbonate qui le protégera de toute oxydation ultérieure. Cette propriété du zinc est largement utilisée pour recouvrir les objets en fer d'une mince couche de zinc (zingage) ce que les protègent contre la rouille.

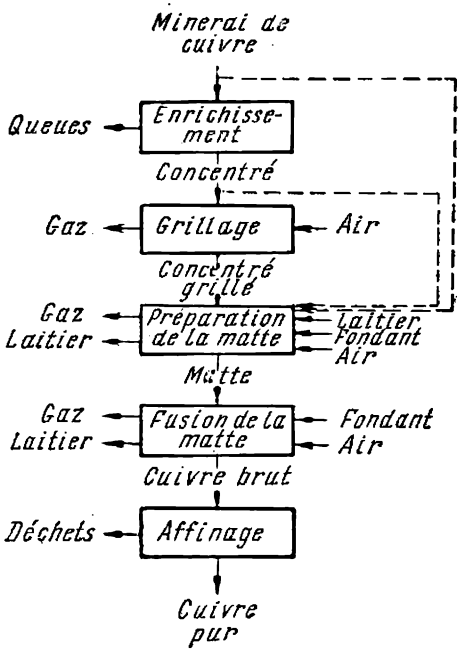


Fig. 129. Schéma de fabrication du cuivre par le procédé par voie sèche

Parmi les composés du zinc les plus importants sont les oxydes de zinc (blanc de zinc) utilisés en peinture et dans la préparation du caoutchouc. A l'état de composé soufré le zinc intervient dans la composition du lithopone (peinture blanche). Pour éviter la pourritures du bois (traverses de chemin de fer) on l'imprègne de chlorure de zinc.

Dans la nature le zinc se rencontre surtout à l'état de minéraux: blende ZnS, smithsonite $ZnCO_3$ et marmazite 3 ZnS·FeS qui se retrouvent souvent dans les minerais polymétalliques d'où ils sont extraits sous forme de concentrés obtenus par la flottation. Du point de vue industriel c'est la blende, ZnS, qui a le plus d'importance. A l'état pur le ZnS contient jusqu'à 66,7 % de Zn. Les minerais de zinc contiennent en moyenne 6-13 % Zn, tandis que les concentrés 40-62 %. Outre le zinc, les minerais et les concentrés de zinc contiennent également des impuretés: Cu, Fe, Cd, Te, Ge, Sn, Al_2O_3, CaO, MgO et SiO_2, parmi lesquelles le cadmium, le germanium, l'indium sont les plus intéressantes.

Dans tous les procédés modernes les minerais de zinc sont tout d'abord grillés de façon à les débarrasser le plus complètement possi-

ble du soufre:

$$2ZnS + 3O_2 = 2ZnO + 2SO_2 + 460 \text{ kJ.}$$

Selon la température de grillage de la blende, des réactions secondaires peuvent intervenir:

$$ZnS + 2O_2 = ZnSO_4 \quad \text{(à température inférieure à 700 °C)}$$

$$ZnO + Fe_2O_3 = ZnO \cdot Fe_2O_3 \quad \text{(à température supérieure à 700 °C)}$$

Le zinc est extrait du minerai ou de ses concentrés grillés par l'un des 2 procédés suivants: procédé pyrométallurgique appelé encore procédé par distillation et le procédé hydrométallurgique.

Le procédé pyrométallurgique consiste à réduire l'oxyde de zinc par de l'oxyde de carbone (à température 1200-1300 °C) dans une cornue dans laquelle on introduit la blende grillée avec du carbone (anthracite):

$$ZnO + CO \rightleftarrows Zn + CO_2 - 70{,}2 \text{ kJ}$$

$$CO_2 + C \rightleftarrows 2CO - 163{,}2 \text{ kJ.}$$

Sous l'effet de hautes températures, le zinc passe à l'état de vapeurs et sera plus tard évacué de la cornue et par refroidissement se condensera.

Pour le procédé pyrométallurgique le grillage de la blende se fait à 800-900 °C ; vers 1200 °C, la réduction du zinc à partir de $ZnO \cdot Fe_2O_3$ se fait assez complètement. Dans le cas d'une distillation continue on utilise un four à cornues, dont les cornues sont disposées en cascade et chauffées extérieurement. L'introduction du lit de fusion se fait par la cornue supérieure et l'évacuation des résidus par celle inférieure. Dans le cas d'un procédé périodique les cornues sont disposées horizontalement. Les cornues sont en chamotte. Les vapeurs de zinc sont condensées par refroidissement jusqu'à 500 °C dans des récepteurs spéciaux en argile réfractaire, en sorte que le zinc est retiré des condenseurs à l'état liquide. A la suite du premier récepteur-condenseur vient un second, généralement en tôle d'acier dans lequel par refroidissement ultérieur (jusqu'à une température inférieure au point de fusion du zinc) on obtient une poussière de zinc très souillée qui, de ce fait sera retournée pour une seconde distillation. Chaque distillation dure de 18-20 heures, tandis que le cycle complet (y compris l'alimentation et l'évacuation des produits) est près de 24 heures. La consommation du combustible s'élève à environ 2 t de charbon par 1 t de concentré traité. Le zinc obtenu contient jusqu'à 4-5 % d'impuretés sous forme de plomb, de fer, d'arsenic, de cadmium, etc... Il sera donc soumis à un affinage soit par une deuxième distillation, soit par liquation. Au cours de la deuxième distillation on retire en plus du zinc (à 99,96 % Zn), un produit qui contient jusqu'à 40 % de cadmium.

Le procédé par distillation présente un certain nombre d'inconvénients: encombrement élevé, faible rendement des appareils, faible taux d'extraction (85 % Zn en moyenne) avec une pureté peu élevée, en outre, les appareils fonctionnent d'une façon périodique, exigeant pour cela beaucoup de travail manuel pénible.

Le procédé hydrométallurgique, mis au point dès la fin de la première guerre mondiale, se trouve être aujourd'hui le

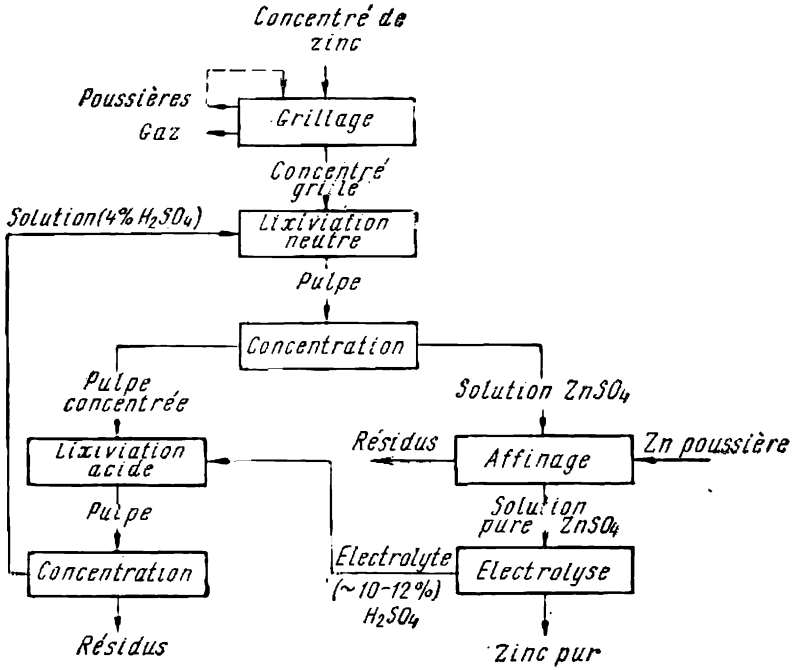


Fig. 130. Schéma de fabrication du zinc par le procédé hydrométallurgique

plus utilisé. Il consiste à traiter le concentré de zinc grillé par de l'acide sulfurique à 10 %. La solution de sulfate de zinc obtenue est ensuite débarrassée des impuretés et traitée par électrolyse. L'électrolyte usé contenant de l'acide sulfurique (100-120 g/l H_2SO_4) retourne pour un nouveau traitement du concentré. La figure 130 représente le schéma de la fabrication du zinc par le procédé hydrométallurgique. Ce procédé permet d'obtenir un zinc d'une grande pureté de sorte que la question de son affinage ne se pose plus. En outre, ce procédé exige moins de personnel et les conditions de travail sont sensiblement meilleures.

Dans le procédé hydrométallurgique le grillage du concentré de zinc se faisant à une température relativement basse, une partie du

zinc est transformée en sulfate. La présence du sulfate est avantageuse, car il permet de compenser les pertes en acide sulfurique qui ont lieu au cours des opérations de lixiviation et d'électrolyse. La dissolution par l'acide sulfurique se fait en 2 stades. Tout d'abord le concentré de zinc grillé est traité à 40-50 °C par une solution contenant de 0,1 à 0,5 % H_2SO_4 (1-5 g/l) jusqu'à neutralisation de l'acide sulfurique, au cours de ce traitement on élimine les impuretés et près de la moitié du zinc. Ce premier stade est appelé stade de lixiviation neutre. Au cours du deuxième stade où la solution acide est plus riche (10-12 % H_2SO_4) et sa température de 80 °C, près de 40 % de zinc contenus dans le concentré grillé passent en solution. Celle-ci n'étant pas complètement neutralisée le stade est appelé stade de lixiviation acide.

Les solutions acides provenant de ce dernier stade seront neutralisées au cours de l'opération du premier stade. Ce système de lixiviation par les solutions acides (basé sur le principe du contre-courant) en deux temps permet d'extraire tout le zinc contenu dans le concentré.

Au cours du processus de lixiviation, une partie des impuretés (les composés du fer, de l'aluminium, de l'arsenic, de l'antimoine) est hydrolysée et précipite. Les composés du nickel et du cobalt sont tout d'abord oxydés par des oxydants, et ensuite hydrolysés. Quant aux sulfates de cuivre et de cadmium ils seront éliminés de la solution en traitant celle-ci avec de la poussière de zinc (réaction d'élimination). Une fois débarrassée de ses impuretés, la solution de sulfate de zinc est soumise à l'électrolyse. L'anode est une feuille de plomb ou d'un alliage plomb-argent, tandis que la cathode est une plaque d'aluminium permettant d'enlever aisément le zinc qui s'y déposera pendant l'électrolyse. La tension de l'électrolyseur est de 3,5 à 4,0 V; la densité du courant de 400 à 600 A/m² et la consommation d'énergie près de 3500 kwh par 1 t de zinc déposé à la cathode.

Fabrication du nickel. Le nickel fut découvert et utilisé pour la première fois bien après les autres métaux lourds connus. Dès la fin du XIXe siècle avec le développement de l'industrie mécanique, la demande du nickel devint de plus en plus pressante.

Le nickel fond à 1459 °C, bout à 3075 °C, sa densité est 8,8; il possède des propriétés magnétiques qui disparaissent à partir de 350 °C. Il est très employé dans la fabrication des aciers spéciaux et de divers alliages. Il intervient comme matière anticorrosive et de décoration pour les autres métaux. Il entre dans la composition d'alliages spéciaux servant à fabriquer des appareils de laboratoire.

Dans la nature le nickel se rencontre à l'état de minerais sulfurés sous forme de pentlandite (Ni, Fe) S, mélange isomorphe de sulfure de fer et de nickel. Les minerais de nickel renferment également du cuivre sous forme de $CuFeS_2$, du cobalt et des métaux du groupe du platine. Dans les minerais sulfurés de nickel et de cuivre la teneur du nickel varie de 0,3 à 5,5 %, celle du cuivre jusqu'à 2,5 %, du cobalt jusqu'à 0,2 %.

Dans les minerais de nickel oxydés, le nickel se trouve à l'état d'un mélange isomorphe de silicates hydratés de nickel et de magnésium du type $n\ NiSiO_3 \cdot MgSiO_3$.

Dans le cas de minerais de nickel oxydés leur traitement par le procédé hydrométallurgique, décomposition par l'acide sulfurique, ne se montra pas suffisamment économique du fait que $NiSiO_3$ est un composé difficilement soluble et la présence dans le minerai de composés du fer et d'autres impuretés nécessite l'emploi de trop grandes quantités de H_2SO_4.

La fusion réductrice du minerai de nickel oxydé, avec passage du fer dans le laitier, également ne donna pas, pour les mêmes raisons, de meilleurs résultats.

Aujourd'hui, les minerais oxydés de nickel sont traités dans des fours à cuve en vue d'obtenir une matte (chapitre VII). Du fait que les minerais oxydés ne contiennent pas de soufre, on devra donc, pendant la fusion, leur en ajouter sous forme de gypse ou de pyrite. Au cours de la fusion avec le gypse, le nickel est déplacé du minerai à la température voisine de 800 °C et passe dans la matte sous forme de sulfure conformément aux réactions suivantes:

En présence du gypse:

$$CaSO_4 + 4CO = CaS + 4CO_2$$
$$NiSiO_3 + CaS = NiS + CaO \cdot SiO_2$$
$$3NiS \longrightarrow Ni_3S_2 + S.$$

En présence de la pyrite:

$$NiSiO_3 + FeS_2 \longrightarrow NiS + FeO \cdot SiO_2 + S$$
$$3NiS \longrightarrow Ni_3S_2 + S.$$

On obtient ainsi une matte $Ni_3S_2 \cdot nFeS$ qui sera ensuite traitée dans le convertisseur par l'insufflation d'air comprimé et donnera une matte de nickel blanche Ni_3S_2, tandis que le fer oxydé passe dans le laitier.

Etant donné l'impossibilité d'obtenir le nickel par insufflation d'air comprimé, on fut obligé d'appliquer le grillage:

$$Ni_3S_2 + 3{,}5O_2 \longrightarrow 3NiO + 2SO_2,$$

et l'oxyde de nickel obtenu est ensuite réduit par du charbon de bois jusqu'au nickel pur dans un four électrique chauffé à 1500 °C.

Le schéma de fabrication du nickel à partir des minerais oxydés est indiqué (fig. 131).

Les minerais sulfurés de cuivre-nickel sont traités par le procédé hydrométallurgique qui rappelle beaucoup celui utilisé pour les minerais de cuivre.

Les concentrés de minerai et les éléments fins du minerai contenant une gangue facilement fusible, sont généralement traités dans un four à réverbère. Alors que les mélanges de fusion, formant de laitier difficilement fusible, sont traités dans des fours électriques le minerai

à l'état de gros éléments et celui provenant de l'agglomération des éléments fins sont traités dans les fours à water-jacket. On obtient ainsi une matte constituée d'un mélange de sulfures de cuivre, de nickel de fer et d'une impureté utile sous forme de sulfure de cobalt.

Pour oxyder le fer et le transformer en laitier, la matte est traitée dans le convertisseur par insufflation d'air. Vers la fin de l'opération d'insufflation, le cobalt se trouvera rassemblé dans les dernières portions de laitier; tandis que le reste du laitier sera repassé dans le lit de fusion. On obtient ainsi une matte constituée de cuivre et de nickel ($Ni_3S_2 \cdot nCu_2S$) qui sera traitée ensuite par l'un des procédés suivants: flottation, procédé carbonyle, dissolution sélective du cuivre, préparation d'un alliage naturel cuivre-nickel et fusion sélective.

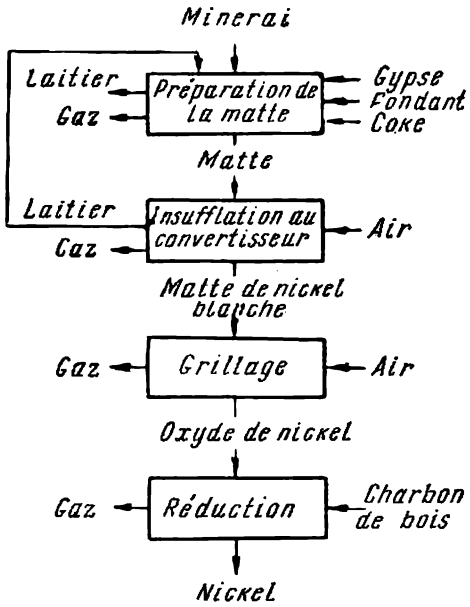


Fig. 131. Schéma de fabrication du nickel à partir des minerais oxydés

La séparation du cuivre et du nickel par flottation de la matte est apparue le plus économique. Elle consiste à introduire dans l'appareil à flottation la matte finement pulvérisée après l'avoir au préalable débarrassée de sa fraction métallique par le processus d'aimantation; on sépare ainsi les grains de Ni_3S_2 et de Cu_2S. L'opération est menée en présence d'une pulpe alcaline (pH 12-12,5). On recueille ainsi deux concentrés sulfurés, l'un de cuivre et l'autre de nickel qui, après les avoir débarrassés des impuretés seront soumis chacun à des traitements en vue d'en extraire les métaux nobles, le cuivre et le nickel purs.

Le concentré de nickel est d'abord grillé dans des fours à agglomérer, puis on prépare des anodes par fusion des agglomérés et enfin purification du métal par électrolyse au cours de laquelle l'anode se dissout.

Quant au cuivre, son concentré est traité dans les usines spécialisées selon les techniques habituelles.

Fabrication du plomb. Dans les minerais le plomb se rencontre à l'état de divers minéraux dont le plus important est la galène PbS. Le plomb est extrait du minerai par le procédé suivant.

Généralement les minerais de plomb se trouvent à l'état de minerais complexes; ils seront donc tout d'abord soumis à une séparation par le procédé de la flottation. Ensuite le concentré obtenu sous forme de sulfure de plomb sera grillé:

$$2PbS + 3O_2 = 2PbO + 2SO_2.$$

Une fois grillé, le concentré est rassemblé en grains (aggloméré) et fondu avec du coke dans des fours à cuve; le plomb est réduit:

$$PbO + CO = Pb + CO_2.$$

Le plomb fondu est coulé dans un bassin extérieur: c'est du plomb brut, car il contient des impuretés: Cu, As, Sb, Sn, Ag, Au, Zn, Bi, Mg, Ca. Ensuite le plomb brut est purifié non seulement pour retirer du plomb pur, mais aussi pour utiliser les impuretés.

Fabrication de l'étain. Le minerai essentiel, celui qui contient l'étain sous forme de la cassitérite — SnO_2 (pierre à étain). Dans les minerais la teneur de l'étain varie habituellement entre 0,01 et 0,7 % (rarement 3-5 %). Le minerai est soumis à l'enrichissement et l'on obtient un concentré contenant de 40 à 70 % Sn.

Le métal est extrait du concentré uniquement par procédé pyrométallurgique. Le procédé le plus commun est la fusion réductrice en présence du charbon et d'un fondant; on obtient de l'étain brut et du laitier. Habituellement l'opération est menée dans des fours à réverbère; cependant, les fours électriques sont également utilisés. L'étain brut est ensuite affiné.

4. Métaux non ferreux légers

Les métaux non ferreux à faible densité, tels que: aluminium, magnésium, beryllium, les métaux alcalins et alcalino-terreux sont appelés m é t a u x l é g e r s. La plus grande partie de ces métaux est préparée actuellement par électrolyse des solutions de leurs sels ou de leurs oxydes. Le plus important est certainement l'aluminium qui au cours de ces dernières années détient parmi tous les métaux produits la seconde place (après l'acier). La préparation de l'alumine et de l'aluminium a été exposée dans les chapitres XII et XIII.

C'est ensuite le magnésium qui, après l'aluminium, occupe la seconde place parmi les métaux de ce groupe.

Fabrication du magnésium. Le magnésium est un métal d'un blanc d'argent très léger. Sa densité est 1,74 (il est 1,5 fois plus léger que l'aluminium et 4,5 fois plus léger que le fer). Il fond à 651 °C et bout à 1107 °C. C'est un réducteur très puissant, il déplace beaucoup d'éléments de leurs oxydes: H_2O, CO_2, SO_2, SiO_2, etc...; il réagit avec l'azote et donne un nitrure (Mg_3N_2); vers 600 °C il absorbe H_2. Le magnésium est stable vis-à-vis de l'acide fluorhydrique et de l'acide chromique, ainsi que des solutions caustiques alcalines. Toutefois, il résiste mal aux solutions aqueuses de sels (sauf les sels de fluor)

et se dissout dans la plupart des acides minéraux et organiques. Cependant, malgré sa grande activité chimique, le magnésium, et surtout ses nombreux alliages, sont largement utilisés dans les diverses branches d'industrie (constructions aéronautiques, mécaniques, pyrotechniques, etc...), ceci s'explique avant tout par sa grande légèreté.

A l'état naturel le magnésium se rencontre surtout sous forme de composés dont les plus importants sont: magnésite $MgCO_3$, dolomite $MgCO_3 \cdot n\,CaCO_3$, carnallite $MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$, bichofite $MgCl_2 \cdot 6H_2O$.

Le magnésium est obtenu à l'état pur par l'un des procédés suivants: 1) électrolyse du chlorure de magnésium fondu, 2) par voie carbothermique — réduction de MgO par le carbon et 3) voie silicothermique — réduction de MgO par le ferrosilicium.

Parmi ces procédés le plus important est celui par électrolyse. Pour cela il faut que le magnésium soit sous forme de chlorure de magnésium anhydre. Ce dernier étant obtenu soit en déshydratant les cristaux de chlorure de magnésium naturel, soit par action du chlore sur les composés oxygénés de magnésium.

Pour l'électrolyse on utilise non $MgCl_2$ pur fondu, mais un électrolyte constitué de chlorure de magnésium, de potassium et de sodium, dont les températures de fusion sont: pour $MgCl_2$ 718 °C, pour KCl-768 °C et pour NaCl-800 °C. Or, la température de fusion du mélange de ces sels est bien inférieure à celle du magnésium, ceci permettra donc de mener l'électrolyse à 680-720 °C.

La densité du mélange liquide est légèrement inférieure à celle du magnésium solide, mais diffère peu de la densité de l'électrolyte, c'est pourquoi pour mieux séparer le magnésium de l'électrolyte on ajoute à ce dernier des substances lourdes telles que chlorure de calcium. L'addition à $MgCl_2$ du chlorure de potassium, de sodium et de calcium augmente la conductibilité de l'électrolyte.

Dans les conditions industrielles le processus de l'électrolyse est mené à des températures pour lesquelles la tension de décomposition des éléments de l'électrolyte sera de 2,6 V pour $MgCl_2$, de 3,15 V pour NaCl, de 3,29 V pour KCl, de 3,24 V pour $CaCl_2$. C'est pourquoi le magnésium se déposera à la cathode. A mesure de son utilisation, $MgCl_2$ est ajouté dans la cuve d'électrolyse. L'électrolyseur doit être hermétiquement clos (fig. 132). L'anode *1* est en graphite, la cathode *2* en acier, les zones anodiques et cathodiques sont séparées les unes des autres par un diaphragme *3* en réfractaire. Le magnésium déposé sur les électrolytes de la zone cathodique est retiré de la cuve et affiné. Le chlore dégagé à l'anode est utilisé pour la préparation de $MgCl_2$ par le procédé de chloruration de MgO. La tension de la cuve varie de 6 à 10 V.

Ces dernières années on a vu quelques applications des procédés carbothermique et silicothermique.

Dans le premier procédé MgO est réduit par le carbone dans le four électrique à la température voisine de 2000 °C et les vapeurs de magnésium sont rapidement refroidies dans un condenseur.

Dans le procédé silicothermique le magnésium est obtenu par la réaction suivante :

$$2MgO + 2CaO + Si \cdot nFe = 2CaO \cdot SiO_2 + 2Mg + nFe.$$

La réduction est réalisée dans des cornues en alliage réfractaire d'acier chrome-nickel à la température de 1155-1175 °C sous vide poussé (la pression résiduelle ne doit pas dépasser 0,1 mm Hg).

Les vapeurs de magnésium formées sont condensées dans un condenseur dont la température doit être 475-550 °C.

Cependant ces procédés pyrométallurgiques ne sont pas encore d'un emploi courant.

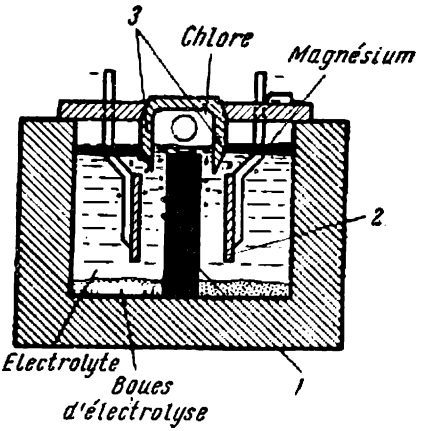


Fig. 132. Schéma de l'électrolyseur de magnésium : *1* — anode en graphite ; *2* — cathode en acier ; *3* — diaphragm

5. Métaux rares

Dans l'écorce terrestre les métaux rares se trouvent principalement à l'état dispercé sous forme d'impuretés dans divers minerais. Leur teneur n'y dépasse généralement pas quelques dizièmes de pour-cent et pour certains métaux, tels que le germanium, le thallium quelques millièmes de pour-cent. Les métaux classés dans le groupe des métaux rares ne correspondent pas toujours à ce que leur teneur ou leur répartition dans l'écorce terrestre soit peu abondante. En effet, à côté d'éléments dont la teneur dans l'écorce terrestre est très infime, tel que polonium ($5 \cdot 10^{-11}$ %), radium ($2 \cdot 10^{-10}$ %), on classe également le titane, qui occupe parmi les autres éléments de l'écorce terrestre la 10e place. Par conséquent, le fait de classer un métal dans le groupe des métaux rares est tout à fait arbitraire et relatif. Ce qui a fait classer certains métaux dans le groupe des métaux rares c'est plutôt le fait qu'ils furent découverts, isolés à l'état pur et utilisés dans l'industrie bien plus tard que les autres métaux soit par suite de leur grande dispersion dans l'écorce terrestre, soit à cause de la stabilité de leurs composés.

À l'heure actuelle, les métaux rares sont utilisés dans les branches les plus variées de la science et de l'industrie, et leur application augmente d'année en année. Ceci est dû à ce que ces métaux possèdent des propriétés physiques et chimiques très particulières ; c'est ainsi que le germanium a des qualités très précieuses pour la construction des appareils à semi-conducteurs, pour l'industrie de la radio et l'électronique. Pour des usages identiques on emploie l'indium, le tellure, le sélénium. L'addition de métaux rares dans les aciers et

dans les alliages non ferreux a permis d'obtenir des matériaux résistant à la corrosion, très réfractaires, à grande résistance mécanique et doués d'un certain nombre d'autres propriétés remarquables.

En technologie chimique et en métallurgie on a pris l'habitude de classer les métaux rares en plusieurs sous-groupes: a) légers — lithium, rhubidium, césium, béryllium, etc...; b) difficilement fusibles: titane, zirconium, haphnium, vanadium, niobium, tantale, molybdène, tungstène, rhénium; c) dispersés: gallium, indium, thallium, germanium; d) terres rares: scandium, yttrium, lantane et lanthanoïdes; e) radio-actifs: polonium, radium, actinium et actinoides.

Préparation des métaux rares. Etant donné la très faible teneur des métaux rares dans les minerais et les quantités considérables d'impuretés qui les accompagnent, les procédés de leur extraction seront autant compliqués que délicats des points de vue aussi bien chimiques que physiques.

Dans la métallurgie des métaux rares on mettra en pratique tous les procédés utilisés en métallurgie des métaux ferreux et des métaux non ferreux, ainsi que les procédés technologiques employés pour la préparation des sels (chapitre XII).

La première phase du processus consistera donc à enrichir le minerai par les divers procédés connus. Ensuite le concentré obtenu sera décomposé par des procédés divers: traitement thermique, traitement par des gaz (chlore, anhydride sulfureux), traitement par des solvants liquides (acides, bases). Généralement le métal libéré passe en solution d'où il sera extrait par précipitation à l'état d'oxydes ou de sel sous forme de composés peu solubles ou de cristaux.

Finalement le métal sera obtenu soit à l'état pur, soit à l'état d'alliage par électrolyse des solutions ou masses en fusion, par cémentation, par dissociation thermique, ou par réduction au carbone ou à l'hydrogène. A ce stade de la préparation on utilise le procédé de métallothermie qui consiste à réduire le métal de ses oxydes à l'aide du silicium, du ferrosilicium, de l'aluminium, etc. qui, avec l'oxygène, donnera des oxydes plus stables que ceux du métal extrait.

Pour préparer les métaux difficilement fusibles (tungstène, titane, etc...) on utilise le procédé de la métallurgie des poudres qui consiste à réduire le métal de son oxyde à l'état de poudre. Les alliages difficilement fusibles sont préparés par compression de poudres métalliques suivie d'une cuisson au four électrique. La température de cuisson est généralement les 2/3 de la température de fusion du métal considéré. La température de fusion d'un mélange de poudre de plusieurs métaux est inférieure à celle de fusion de chacun des métaux purs. Par conséquent, la métallurgie des poudres permet de diminuer la température nécessaire pour obtenir des alliages difficilement fusibles, c'est justement là que réside tout l'intérêt du procédé.

Nous donnons ci-dessous un aperçu de quelques procédés utilisés dans l'extraction des métaux rares.

Procédés	Métaux extraits
Electrolyse des solutions aqueuses suivie d'une cémentation.	Gallium, indium, thallium, antimoine, mercure.
Electrolyse de chlorures fondus.	Lithium, rubidium, césium, béryllium.
Electrolyse de fluorures simples et doubles fondus.	Béryllium, titane, zirconium, hafnium, thorium, tantale, uranium.
Réduction des oxydes par l'hydrogène et le carbone.	Gérmanium, molybdène, tungstène, rhénium.
Métallothermie.	Lithium, rubidium, césium, vanadium, niobium, zirconium, thorium, uranium.
Réduction des chlorures par magnésium.	Titane, zirconium, tantale, hafnium.
Dissociation thermique des iodures.	Tantale, zirconium.
Réduction des fluorures doubles par sodium.	Titane, zirconium, thorium.

La métallurgie des métaux rares est essentiellement basée sur l'extraction à partir des sous-produits et des déchets des autres industries. Par exemple, les métaux dispersés: gallium, indium, thallium et germanium sont presque exclusivement extraits à partir des déchets de la fabrication du zinc et du plomb. Le gallium se retrouve aussi dans les déchets de la fabrication de l'alumine, tandis que le germanium est extrait des déchets de l'industrie du charbon. Le sélénium et le tellure sont extraits des sous-produits de la fabrication de l'acide sulfurique et de l'industrie du cuivre ; le rhénium est obtenu en même temps que le molybdène.

Parmi les métaux rares, les métaux radio-actifs présentent des points de vue technique et économique un intérêt tout particulier.

Considérationt sur la préparation de l'uranium. L'uranium est un métal de couleur argenté, lourd: il est 1,8 fois plus lourd que le plomb et 2,5 fois plus lourd que le fer. Il est facilement malléable, ductile. Il fond à 1133 °C, bout à 3925 °C. A l'état pur l'uranium réagit facilement avec tous les métalloïdes et avec quelques métaux (Sn, Cu, Pb, Al, Bi, Fe, Ni, Mn, Zn, Be, Hg). Il possède un grand pouvoir réducteur ; à température 700-1000 °C, il réagit avec l'oxygène (brûle) émettant une lumière blanche.

L'uranium naturel contient un certain nombre d'isotopes: uranium 238 (99,28 %), uranium 235 (0,71 %), uranium 234 (0,005 %). De l'uranium 238 on extrait le combustible nucléaire — plutonium. Par conséquent, l'uranium naturel est une des sources du combustible nucléaire naturel, uranium 235, et du combustible synthétique plutonium 239. Dans la nature les minerais d'uranium apparaissent sous forme de concrétions dans des roches dures (à teneur en uranium variant de quelques centièmes à quelques unités pour-cent). Par conséquent, la première opération dans le traitement du minerai sera donc son enrichissement. Quant aux procédés qui traiteront les concentrés obtenus, ils dépendront de leur composition.

Examinons sommairement un des procédés de traitement d'un minerai à teneur assez élevée en uranium. Le concentré est traité par de l'acide nitrique chaud, l'uranium et les autres métaux passent en solution, tandis que la gangue (constituée surtout de SiO_2) constituera le déchet.

Ensuite la solution nitrique d'uranium est traitée par de l'acide sulfurique ; les sulfates de plomb, de baryum et de radium se précipitent, tandis que l'uranium, sous forme de nitrate d'uranyle $UO_2(NO_3)_2$ reste en solution. Par addition dans la solution de soude, l'uranium passe à l'état d'un carbonate complexe soluble à uranium hexavalent $Na_4(UO_2CO_3)_2$, tandis que le dépôt sera constitué d'éléments tels que fer, aluminium, chrome, zinc, etc. à l'état de carbonates, d'oxydes hydratés et de carbonates basiques insolubles. Par une nouvelle addition d'acide nitrique on obtient encore une solution de nitrate d'uranyle, mais cette fois à très faible teneur en impuretés. Pour obtenir un affinage plus complet, le nitrate d'uranyle est traité par de l'éther, qui se sépare alors en 2 couches : couche supérieure constituée par une solution de nitrate d'uranyle dans l'éther, et couche inférieure plus dense constituée d'une solution aqueuse d'impuretés qui est évacuée de la colonne. L'éther est ensuite déplacé de la solution du nitrate d'uranium par lavage à l'eau courante et retourne dans le cycle du processus, tandis que l'on recueille une solution pure de nitrate d'uranyle. En traitant la solution par de l'eau oxygénée, on précipite le peroxyde d'uranium qui sera ensuite soumis à la cuisson et réduit à l'aide d'hydrogène en peroxyde d'uranium. Le peroxyde d'uranium est alors traité par le gaz fluorhydrique qui le transforme en fluorure d'uranium, qui sera enfin réduit à l'état de métal pur par un traitement thermique en présence de copeaux de calcium métallique. La réduction est réalisée dans des creusets d'acier dans la chambre de réduction. L'opération dure plusieurs heures et à la fin on retire du creuset l'uranium sous forme d'un masseau. Après l'avoir débarrassé des bassissures, le masseau est refondu dans un four électrique, sous vide. Les tiges d'uranium obtenues sont conservées dans des cartouches en aluminium afin de les préserver d'une oxydation éventuelle et aussi pour éviter les émanations des produits de désintégration.

Partie III

TECHNOLOGIE DES SUBSTANCES ORGANIQUES

CHAPITRE XVII

CHIMIE DES COMBUSTIBLES

1. Généralités

On désigne sous le terme de combustible des substances organiques naturelles ou synthétiques qui constituent une source d'énergie thermique ou de matière pour l'industrie chimique.

Le considérable développement de l'industrie de synthèse organique — la fabrication des matières plastiques, fibres et caoutchoucs synthétiques, carburants, dissolvants, etc... exige de grandes quantités de matières premières hydrocarbonées obtenues par le traitement chimique des divers combustibles.

Jusqu'à une époque encore toute récente la principale source de la matière première pour la préparation de produits organiques de synthèse était le charbon qui, par la cokéfaction donnait toute une gamme de produits divers: benzènes, toluène, xylène, phénol, naphtalène, anthracène, hydrogène, méthane, éthylène, etc...

Le pétrole des nappes souterraines renferme des gaz dissous qui, au moment de l'extraction du pétrole, se dégagent et ont reçu le nom de gaz d'extraction; ces gaz sont constitués principalement de méthane, d'éthane, de propane, de butane et d'autres hydrocarbures. On obtient en moyenne par tonne de pétrole extrait 50-60 m^3 de gaz constituant un produit de haute valeur pour l'industrie chimique. Une autre source de la matière première hydrocarburée sont les gaz qui se forment au cours des divers traitements de raffinage du pétrole: cracking, pyrolyse, reforming. Ces gaz contiennent des hydrocarbures saturés (méthane, éthane, propane, butane) et des hydrocarbures non saturés (éthylène, propylène, etc...)

A côté d'hydrocarbures gazeux on obtient aussi des produits hydrocarbonés aromatiques, tels que benzène, toluène, xylène.

Le gaz naturel contenant jusqu'à 98 % de méthane constitue une des matières premières des plus importantes pour l'industrie chimique ; il sert pour la préparation d'un grand nombre de produits organiques et entre autres pour la synthèse de l'ammoniac.

Le bois et les déchets de l'industrie du bois constituent la matière première essentielle pour la fabrication de la cellulose, de l'alcool éthylique, de l'acide acétique, du furfurol et de beaucoup d'autres produits.

A partir de schistes et de la tourbe on obtient des gaz combustibles constituant la matière première pour la préparation des huiles, des carburants, des hydrocarbures, etc...

D'après leur état d'agrégation on classe les combustibles en solides, liquides et gazeux ; alors que d'après leur origine on distingue les combustibles naturels et synthétiques.

Les combustibles naturels sont : solides — houille, bois, schistes bitumineux, tourbe ; liquides — pétrole ; gazeux — gaz naturels et d'extraction.

Les combustibles synthétiques sont obtenus principalement par traitement de combustibles naturels ; parmi les combustibles solides — coke, semi-coke, charbon de bois ; parmi les combustibles liquides — essence, pétrole lampant, le ligroïne ; et enfin parmi les combustibles gazeux — gaz de générateur, gaz des cokeries, les gaz formés au cours du traitement du pétrole brut, etc...

Procédés de traitement des combustibles. Malgré la grande diversité des combustibles, les procédés de leur traitement sont assez semblables.

Les plus employés sont les procédés pyrogénésiques, au cours desquels les réactions physiques et chimiques se passent à haute température. On distingue 1) traitement dans une atmosphère privée d'air, appellé encore distillation sèche ou pyrolyse, 2) gazéification et 3) hydrogénation.

La distillation sèche d'un combustible a lieu en vase clos sans accès d'air. Au cours de ce processus on assiste à diverses réactions : a) réactions physiques, par exemple, séparation du combustible liquide en plusieurs fractions suivant leur point d'ébullition, b) réactions chimiques : déstruction chimique profonde des constituants du combustible avec formation de divers composés chimiques nouveaux. Les appareils dans lesquels se produisent ces réactions sont habituellement chauffés par des gaz de carneau qui transmettent leur chaleur au combustible déposé à l'intérieur soit à travers la paroi de l'appareil, soit par chauffage direct. La distillation sèche est employée aussi bien pour les combustibles solides que pour les combustibles liquides.

La gazéification consiste à transformer un combustible solide en gaz combustible à température élevée, en présence d'air, de vapeur d'eau, d'oxygène ou d'autres gaz contenant de l'oxygène. Au

cours de cette opération toute la partie solide organique du combustible passe presque intégralement à l'état gazeux. La température élevée du milieu est obtenue grâce aux réactions exothermiques qui ont lieu entre le combustible solide et les produits gazéifiants.

L'hydrogénation consiste à traiter un combustible à température élevée, par hydrogène en présence d'un catalyseur approprié ; on obtient ainsi un produit plus riche en hydrogène que les produits de départ. La température élevée de la réaction est encore obtenue par chauffage extérieur des parois de l'appareil soit par dégagement de chaleur provenant des réactions exothermiques qui se produisent au cours du processus. Ce procédé est utilisé aussi bien pour le traitement des combustibles liquides que solides.

Le traitement chimique des combustibles à basse température n'est possible qu'en présence de certains réactifs. Ce procédé est surtout utilisé pour le traitement du bois en vue d'obtenir de la cellulose (chapitre XIX) de l'alcool éthylique (chapitre XVIII).

2. Traitement des combustibles solides

Les combustibles solides peuvent être traités par différents procédés : par distillation sèche, par gazéification ou par hydrogénation. Par distillation sèche on obtient des produits solides, gazeux et liquides. Par gazéification on aura généralement un gaz et un résidu sous forme de cendres ou scories. Enfin, par hydrogénation on aura aussi bien des produits liquides que gazeux et un résidu solide, celui qui n'a pas réagit au cours du chauffage. Etant donné que les procédés par hydrogénation de combustibles solides ne sont plus guère utilisés, il n'en sera pas question dans cet ouvrage.

a) Composition et propriétés des combustibles solides

Les combustibles solides sont constitués par une partie combustible organique et une partie non combustible stérile.

La partie organique du combustible est constituée essentiellement du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène, et parfois par d'autres éléments tels que azote et soufre.

On sait aujourd'hui que la houille doit son origine à des débris de végétaux, de microorganismes et d'algues fossiles.

Selon la théorie généralement admise, après leur mort, les végétaux sont le siège de diverses réactions chimiques. Les végétaux morts se transforment d'abord en tourbe, puis en houille. Les réactions chimiques enrichissent le combustible en carbone et l'appauvrissent en même temps en hydrogène et en oxygène. Ce processus est dit processus de carbonisation (tableau 17). Dans ce tableau les combustibles ont été classés selon leur degré de carbonisation croissante.

Les schistes bitumineux constitués d'algues monocellulaires et de micro-organismes qui se sont décomposés dans un milieu limoneux

Composition des combustibles Tableau 17

Combustibles	Partie organique, en %			Taux d'humidité, %	Cendres, %	Soufre, %	Rendement en matières volatiles, %	Pouvoir calorifique maximum, kJ/kg
	C	H	O+N					
Bois . .	44,0	6,0	50,0	jusqu'à 30-40	0,4	0,0	70 %	18 850
Tourbe	59,0	6,0	35,0	25	4,5	0,4	70	23 900
Lignite	70,0	5,5	24,5	jusqu'à 50	4,0	2-3	45-55	25 550
Houille	82	5,0	13,0	3-8	6	2-6	8-50	33 920
Anthracite	95	2,0	3,0	1,3	6	1-2	8	33 500

(flore sapropélique) forment un combustible intermédiaire entre les combustibles solides et liquides; la composition de leur partie organique est la suivante: carbone — 75 %, hydrogène — 10 %, oxygène — 15 %, azote — 0,3 %, cendres 30-60 %; pouvoir calorifique (maximum) 133 500 kJ/kg.

La qualité d'un combustible varie selon la teneur de ses divers éléments.

La partie non combustible ou stérile est constituée par de l'eau d'imprégnation et des substances minérales. Le taux d'humidité d'un combustible dépend non seulement du type de combustible mais encore des conditions dans lesquelles il a été extrait et stocké. Le taux d'humidité moyen des divers combustibles figure dans le tableau 17.

La partie minérale d'un combustible est formée essentiellement de carbonates, silicates, phosphates, sulfates, sulfure de fer, de calcium, de magnésium, d'aluminium, de potasse, de sodium, etc... Par chauffage ou gazéification les substances minérales se transforment en cendres, et une partie sera décomposée et formera des oxydes. Par distillation sèche les cendres formeront le résidu solide du combustible. La température de fusion des cendres varie entre 1080 et 1525 °C. La teneur en cendres des divers combustibles est représentée également dans le tableau 17.

Le soufre est une des impuretés importantes d'un combustible de la teneur duquel dépendront la qualité du combustible et des produits obtenus par son traitement. Dans le combustible le soufre se trouve à l'état de soufre inorganique, de sulfure ou de sulfate, et à l'état de composés organiques ou soufre organique. Au cours de la combustion ou de la gazéification le soufre des sulfures et le soufre organique sont oxydés et donnent du gaz sulfureux, tandis que le soufre des sulfates demeure généralement dans les cendres. Par distillation sèche du combustible le soufre se retrouvera dans les produits de la distillation; toutefois, la plus grande partie reste dans les résidus solides. La quantité moyenne de soufre contenu dans les différents combustibles est donnée dans le tableau 17.

Les matières volatiles sont des substances gazeuses ou liquides (ces dernières à température élevée se trouveront à l'état de vapeur) qui se forment au cours d'un chauffage d'un combustible en vase clos. Avec les matières volatiles s'échappe également la vapeur d'eau. Par le rendement en matières volatiles (la perte de poids obtenue par chauffage d'un combustible en vase clos pendant une durée de 7 minutes et en déduisant du chiffre trouvé le taux d'humidité) il sera possible de déterminer si un combustible est susceptible d'être traité chimiquement et de donner des produits liquides et gazeux. Le rendement en matières volatiles pour les différents types de combustibles est indiqué dans le tableau 17.

L'agglomération est une caractéristique importante d'un combustible; en effet, c'est la propriété qu'a un combustible (charbon sous forme de morceaux et tourbe) de former par combustion en vase clos un résidu solide ou à l'état de coke.

Le pouvoir calorifique c'est la quantité de chaleur en joules qui se dégage par combustion d'une unité de poids ou de volume d'un combustible donné; il dépend de la composition et de l'humidité du combustible. Ses valeurs pour les différents combustibles figurent dans le tableau 17.

b) Distillation sèche des combustibles solides

Les combustibles solides tels que charbon, tourbe, bois, schistes sont traités par la distillation sèche (pyrolyse) qui consiste à les chauffer en vase clos jusqu'à une température élevée. Au cours de ce processus le combustible sera le siège de réactions chimiques complexes successives et parallèles: réactions de désintégration de la masse organique du combustible, réactions de polymérisation, de condensation, de désalcoylation, de formation de produits aromatiques à partir des substances de décomposition, etc... Au cours de la pyrolyse le rôle et la nature de ces diverses réactions ne sont pas équivalents, mais ce qui est intéressant de noter c'est que dans la plupart des cas le pouvoir calorifique total des réactions est endothermique; par conséquent, tous les processus de pyrolyse devront être menés avec un apport de chaleur extérieur.

Des points de vue qualitatif et quantitatif les produits obtenus au cours du traitement thermique des divers combustibles ne sont pas identiques et dépendent avant tout du type de combustible, et pour un même combustible — de la température et de la durée du séjour du combustible dans la zone des températures élevées. Toutefois, les combustibles solides traités par pyrolyse donnent tous des produits solides, gazeux ou à l'état de vapeurs.

c) Notions sommaires sur la semi-cokéfaction du charbon, de la tourbe et des schistes bitumineux

On désigne sous le terme de semi-cokéfaction, la décomposition thermique d'un combustible vers 500-550 °C à l'abri de l'air dans des fours à chauffage intérieur ou extérieur.

Les produits obtenus par semi-cokéfaction sont dits primaires car ils ne sont que peu décomposés par chauffage.

La semi-cokéfaction du charbon donne des semi-cokes, du gaz des semi-cokeries, des résines et de l'eau ammoniacale (celle-ci n'est pas utilisée).

Le semi-coke est un produit à peine aggloméré, fragile, contenant une quantité assez importante de produits volatils (jusqu'à 10 %) et doué d'une grande activité chimique. Il est généralement utilisé sur place comme source d'énergie.

Le gaz des semi-cokeries dont le rendement est de 100 à 120 m^3 par tonne de charbon traité, contient une certaine quantité de méthane et de ses homologues, une quantité relativement élevée d'hydrogène. Son pouvoir calorifique varie entre 14 650 et 36 400 kJ/m^3, selon la nature de la matière première traitée. Il est utilisé pour les besoins domestiques, pour le chauffage industriel et comme source des hydrocarbures servant à la synthèse des produits organiques.

Le goudron de semi-coke est un liquide brun foncé, contenant des paraffines, des oléfines, des naphtènes, des substances aromatiques. En le traitant par distillation on obtient des carburants liquides et des mélanges d'hydrocarbures.

Par conséquent, le but principal du processus de semi-cokéfaction est d'obtenir du goudron et du gaz.

La semi-cokéfaction de la tourbe est une opération beaucoup plus simple que celle du charbon ; en effet, déjà vers 170 °C on obtient un goudron dit goudron de tourbe.

Notons que jusqu'à 250 °C, le processus se faisant par des réactions endothermiques, il lui faudra apporter de la chaleur de l'extérieur. Tandis qu'à partir de 250 °C les réactions sont à prédominance exothermiques, de sorte que la température dans les appareils soit maintenue élevée grâce à ces réactions.

Par semi-cokéfaction de la tourbe on obtient des produits solides (semi-coke de tourbe), liquides (goudron de tourbe et eau résineuse) et gazeux.

Le semi-coke de tourbe est une substance à faible résistance mécanique, mais à haut pouvoir calorifique et à faible teneur en phosphore et en soufre. Il est utilisé principalement pour la fabrication du charbon actif en tant que substance réductrice, ainsi que pour la gazéification. Après traitement approprié on retire du goudron de tourbe des résines, de la paraffine, de la poix.

A partir des eaux ammoniacales on prépare de l'acide acétique et du phénol. Le gaz issu de la semi-cokéfaction de la tourbe ayant un faible pouvoir calorifique est utilisé surtout pour le chauffage des fours.

La semi-cokéfaction des schistes bitumineux fournit en plus d'une grande quantité de goudrons, du semi-coke, du gaz et des eaux ammoniacales. C'est ainsi que la semi-cokéfaction des schistes estoniens (gisement de Kochtla-Jarvé) fournit en pour-cent en poids des schistes

secs: 34,4 % de goudron; 55,8 % de semi-coke; 1,5 % de vapeur d'eau. Le rendement en gaz s'élève à 68 m^3/t de schiste.

Le goudron de schiste est une substance de composition très complexe et son traitement est analogue à celle du pétrole. A partir du goudron de schiste on obtient divers produits, entre autres des carburants, des solvants, etc...

Du fait de sa haute teneur en cendres, le semi-coke ne contient que 10 % de carbone, tout le reste étant constitué de matières minérales, d'oxydes de calcium, de silice et d'autres substances; par conséquent, il pourra servir de matière première pour la fabrication de liants. Le gaz est utilisé pour le chauffage des fours.

d) Distillation du bois

La distillation du bois sera le siège de divers processus: tout d'abord, jusqu'à 150 °C il y aura évaporation d'eau, puis à partir de 170-270 °C il y aura formation de gaz (CO et CO_2) et d'une certaine quantité de vapeur d'acide acétique et d'alcool méthylique. Ces deux dernières réactions sont endothermiques. Vers 270-280 °C on aura les réactions exothermiques, la formation de CO et de CO_2 diminue, alors que celle de CH_3COOH et CH_3OH augmente, ainsi que la formation de substances volatiles. Vers 280-400 °C la distillation des produits volatils s'achève. On obtient finalement du charbon de bois et, par refroidissement du mélange gazeux, du goudron de bois, du distillat aqueux et des gaz non liquéfiables. Le rendement des produits dépend de l'espèce de bois, de la température et de la durée de l'opération.

La distillation du bois est menée dans des fours à chauffage extérieur et intérieur. Le charbon de bois est employé en métallurgie comme un combus tible de haute qualité, puisqu'il est totalement dépourvu de soufre et de phosphore, ainsi que pour la préparation de charbon actif utilisé en tant que substance adsorbante, réductrice dans quelques unes des réactions chimiques industrielles.

Le goudron de bois, constitué essentiellement de phénols et d'éthers méthyliques est utilisé pour l'imprégnation du bois contre l'effet de la pourriture, pour la préparation de produits pharmaceutiques, des flottateurs, des antioxydants (inhibiteurs) pour le cracking de l'essence, etc...

Le distillat aqueux contient des acides: acide formique, acétique, propionique, etc...; des cétones: acétone, méthyléthylcarbone, de l'alcool méthylique, de l'acétaldéhyde, du furfurol, etc... Dans les usines modernes à partir du distillat aqueux on retire de l'alcool méthylique et, par extraction avec de l'éther sulfurique, de l'acide acétique. Pendant longtemps l'industrie du bois fut la seule source pour ces deux dernières substances, jusqu'au moment où l'on a réussi à obtenir l'acide acétique et le méthanol par synthèse, procédé beaucoup moins cher et donnant des rendements nettement meilleurs.

3. Cokéfaction de la houille

Parmi les procédés de distillation sèche de combustibles solides c'est le procédé par cokéfaction qui est le plus utilisé. Ce procédé consiste à chauffer le combustible en vase clos jusqu'à une température de 900-1050° C. Au cours de ce chauffage, sous l'effet de haute température, les éléments de la houille subissent des transformations physiques et chimiques profondes; c'est ainsi que vers 100-115 °C l'eau s'évapore, vers 200 °C commence la formation de gaz; vers 300-350 °C apparaissent les vapeurs de goudron; vers 350-480 °C le combustible devient pâteux; vers 500-550 °C (température finale de la semi-cokéfaction) la formation des vapeurs de goudron primaire atteint son maximum, apparaît une phase solide nouvelle sous forme de particules de semi-coke à peine agglomérées; entre 550 et 900-1050 °C (température finale de la cokéfaction) le dégagement des gaz continue et il se forme un produit dur, bien scorifié— le coke, dans lequel une partie du carbone s'est transformée en graphite. Au cours de la cokéfaction, sous l'effet de haute température, les produits volatils subissent de profondes modifications chimiques. Le gaz s'enrichit en hydrogène et s'appauvrit en méthane. Le rendement en gaz atteint 300-360 m^3 par tonne de combustible traité. Dans ces conditions les produits volatils primaires se transforment en substances aromatiques: benzène, naphtalène, anthracène, phénanthrène, etc... Comme résultat de la cokéfaction de la houille on aura du coke, du gaz de cokerie, du goudron de houille, du benzène brut et des eaux ammoniacales.

Dès le XVIIIe siècle la cokéfaction de la houille avait pour seul but d'obtenir du coke nécessaire pour la métallurgie. A l'époque, les produits gazeux formés au cours de la cokéfaction et contenant du gaz de cokerie, de l'ammoniac, des vapeurs de goudron et du benzène brut étaient tout simplement rejetés dans l'atmosphère ou brûlés dans les fours à flamme pour l'opération de la cokéfaction. Ce n'est que plus tard, après la création de puissantes cokeries, que les produits de cokéfaction furent non seulement utilisés pour la métallurgie, mais également pour la synthèse de produits organiques, la fabrication des engrais, la préparation des électrodes, des produits bitumineux pour le recouvrement des routes, etc...

Pour la préparation du coke métallurgique, dur et poreux, on utilise du charbon scorifié. Cependant dans la pratique le lit de fusion est constitué non seulement par du coke mais encore par du charbon d'autres types qui, à l'état isolé, se cokéfient assez difficilement. La pratique du mélange des lits de fusion a permis d'élargir les possibilités des matières premières pour les cokeries, d'obtenir un coke de haute qualité et d'élever les rendements en goudron, en benzène brut et en gaz de cokerie.

a) Nature et usage des produits de la cokéfaction

Le c o k e est un produit dur, poreux, de couleur noir mat. Son rendement varie de 70 à 80 % du poids du lit de fusion sec. Il est

utilisé surtout en métallurgie, mais également pour la gazéification, la préparation du carbure de calcium, d'électrodes, en tant que réactif et combustible intervenant dans les réactions chimiques industrielles. Etant donné sa principale application comme coke métallurgique, il devra donc répondre à un certain nombre de conditions: être suffisamment dur et résistant aux considérables pressions auxquelles il sera soumis à l'intérieur du four métallurgique, autrement il s'affaisserait et la circulation libre des gaz serait entravée.

La dimension moyenne des éléments du coke pour les hauts fourneaux ne doit pas être inférieure à 25 mm. Tandis que pour la gazéification, la grosseur des éléments peut être 10-25 mm. Le pouvoir calorifique du coke doit être 31 400-33 500 kJ/kg. Il devra en outre posséder une grande vitesse de combustion ou combustibilité et une grande réactivité, cette dernière étant déterminée par la vitesse avec laquelle le gaz carbonique est réduit par le carbone du coke. Généralement ces deux qualités du coke vont de pair et dépendront non seulement de la composition chimique du coke mais aussi de sa porosité. Ceci s'explique par le fait que la combustion du coke et la réduction du CO_2 sont toutes les deux des réactions hétérogènes et l'augmentation de la porosité détermine un accroissement de la surface de contact entre les phases en réaction.

Une des caractéristiques importantes du coke est sa teneur en soufre, en cendres, en humidité et en matières volatiles.

Au cours de la fusion du minerai de fer dans le haut fourneau le soufre contenu dans le coke passe dans la fonte et diminue sa qualité; en outre, en présence du soufre dans le coke augmente la consommation de ce dernier et diminue le rendement du four (chapitre XVI). Par conséquent, la teneur maxima du soufre dans le coke ne devra pas dépasser 1,2-1,7 %. Quant à la quantité de matières volatiles dans le coke elle s'élève environ à 1,5 %.

Les cendres constituent le stérile et leur quantité dans le coke ne devra pas dépasser 14 %. Le facteur humidité influe sensiblement sur le pouvoir calorifique du coke, elle ne devra pas être supérieure à 5 %.

Le rendement en g a z d e c o k e r i e varie de 300 à 350 nm^3 par tonne de charbon sec. La composition et le rendement de ce gaz dépendent de la température de cokéfaction. Le gaz provenant des fours à coke appelé gaz de cokerie direct contient des substances gazeuses, des vapeurs de goudron de houille, du benzène brut et de la vapeur d'eau. Après l'avoir débarrassé des vapeurs de goudron, du benzène, de vapeur d'eau et de l'ammoniac on obtient ce que l'on appelle le gaz de cokerie de retour contenant de l'hydrogène, du méthane, de l'oxyde de carbone, des oléfines, de l'azote, du gaz carbonique, de l'oxygène, de l'hydrosulfure, etc...

Ce gaz de cokerie est non seulement utilisé pour la synthèse de produits chimiques, mais aussi pour le chauffage industriel des fours à coke, des hauts fourneaux, etc...

Le goudron de houille est un produit visqueux, d'un noir brun, à odeur spécifique, il contient près de 300 produits chimiques divers, parmi lesquels les plus importants sont les substances aromatiques et les composés hétérocycliques: benzène, toluène, xylène, phénol, crésol, naphtaline, anthracène, phénanthrène, pyridine, carbazol, coumarine, etc... La densité du goudron est 1,7 = = 1,22 g/cm^3. Quant au rendement il est égal de 3 à 5,5 % du poids de charbon sec traité.

La composition chimique du goudron dépend essentiellement de la température de la cokéfaction, tandis que son rendement de la température de chauffage et de la nature du charbon. A mesure que la température du chauffage augmente la pyrolyse des hydrocarbures devient plus poussée ce qui détermine une diminution du rendement du goudron et un accroissement de celui du gaz.

A l'heure actuelle du goudron de houille on extrait près de 58 produits divers, parmi lesquels des mélanges de plusieurs substances et des corps purs servant de matière première pour la synthèse de colorants, de produits pharmaceutiques, insecticides et fungicides, de matières plastiques, de fibres synthétiques, etc...

Le benzène brut obtenu au cours de la cokéfaction est un mélange constitué d'hydrosulfure de benzène, de toluène, de xylène, de coumarine, etc... Son rendement s'élève en moyenne à 1 % du poids de la houille traitée et varie selon sa composition et la température de processus. Par distillation du benzène brut on obtient des hydrocarbures aromatiques purs, ainsi que leurs mélanges qui serviront de matières premières pour l'industrie chimique.

Les eaux ammoniacales sont des solutions à faible concentration en ammoniac, en sels ammoniacaux et en phénol. Par traitement de ces eaux on en extrait de l'ammoniac qui servira avec celui provenant du gaz de cokerie à préparer du sulfate d'ammonium et de l'eau ammoniacale concentrée.

b) Fours à coke

Les fours à coke servant à la cokéfaction du charbon appartiennent à la catégorie des fours à chambre, à fonctionnement périodique (chapitre VII); la chaleur vers le produit à chauffer y est transmise par les parois du four. La chambre doit satisfaire à un certain nombre de conditions: 1) assurer un chauffage régulier à travers toute la masse du charbon qui y est contenue; 2) fournir suffisamment de chaleur pour amener le lit de fusion à la température de la distillation sèche et d'entretenir les réactions endothermiques de la cokéfaction; 3) posséder un coefficient d'utilisation de la chaleur élevé et 4) être d'une construction simple permettant un service commode et rapide. Un des points importants dans la construction du four est le choix convenable des matériaux.

Parmi les fours qui satisfont le mieux aux conditions ci-dessus c'est celui qui se présente sous forme d'un long couloir étroit, de

section rectangulaire en briques réfractaires (fig. 133). Il a ses deux portes avant *1* et arrière *2* amovibles, se fermant hermétiquement au moment du chargement du four. Le chargement se fait par des ouvertures *4* installées dans la voûte *3* qui sont fermées pendant la cokéfaction. Le chauffage est réalisé à l'aide de gaz chauds qui sont amenés dans le four par des orifices aménagés dans ses parois latérales. Le mélange de vapeurs et de gaz formé pendant le chauffage est évacué du four par les tuyères verticales *5*. Une fois la cokéfaction terminée, les deux portes *1* et *2* sont enlevées et le « gâteau de coke » est expulsé du four à l'aide d'un mécanisme spécial. Dans ce type de four l'opération est donc périodique. Ces fours sont montés en parallèle formant une batterie de 61 à 69 chambres *1* (fig. 134), de cette façon le travail d'une batterie peut se faire d'une manière continue. Le chauffage des fours à coke se fait généralement à l'aide de gaz de haut fourneau ou de gaz de cokerie de retour, plus rarement de gaz de gazogènes. Le mélange gaz + air est brûlé dans les cavités mitoyennes *2* des fours transmettant ainsi leur chaleur de combustion à travers les parois du four.

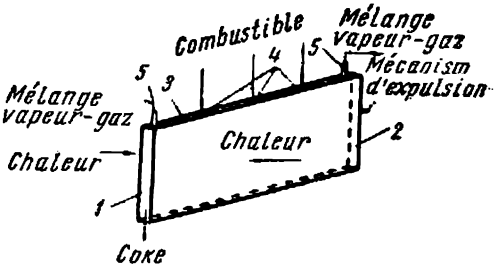


Fig. 133. Schéma du four à coke: *1* — porte antérieure (côté de la sortie du coke); *2* — porte arrière (côté du mécanisme d'expulsion); *3* — voûte; *4* — ouverture d'alimentation; *5* — tuyères verticales

Le chauffage régulier de la charge dépend de la largeur intérieure du four. Le chauffage de la masse se faisant à travers les parois *1* du four (fig. 135) la température la plus élevée de la masse se trouvera donc au contact de celles-ci. D'autre part, le charbon étant un mauvais conducteur de chaleur, le processus de la cokéfaction se fera par conséquent de l'extérieur vers l'intérieur de la masse d'une façon lente. Si l'on examine maintenant l'état de la masse pendant le chauffage, nous trouverons, en partant de la zone voisine de la paroi *1* une couche de coke *2*, puis, à mesure que l'on s'éloignera de la paroi et la température allant en diminuant, une couche de semi-coke *3*, une zone où le charbon est à l'état visqueux *4* et enfin au centre de la masse du charbon non modifié *5*. Par conséquent, la transformation de la masse en coke se fera progressivement de l'extérieur vers l'intérieur au fur et à mesure que la température dans la chambre s'égalise. Il est évident que plus le four sera étroit, plus la température de la masse sera régulière et plus brève sera la durée totale de l'opération. En tenant compte des considérations précédentes, la largeur de la chambre se fera généralement en moyenne de 407 mm, légèrement plus large du côté de la sortie et plus étroite du côté par où l'on introduit le mécanisme d'expulsion afin de faciliter celle-ci.

La régularité du chauffage de la masse dépendra aussi de la hauteur et de la longueur de la chambre. Dans la plupart des cas les dimensions moyennes de la chambre seront : longueur 14 m, hauteur de 4,2-4,3 m.

Afin de régulariser la température de chauffage de la masse du « gâteau », les chambres de combustion du mélange gazeux *2* (fig. 134) sont divisées par des cloisons verticales en une série de cavités *3* appelées verticales. Les gaz chauds circulent à travers ces verticales

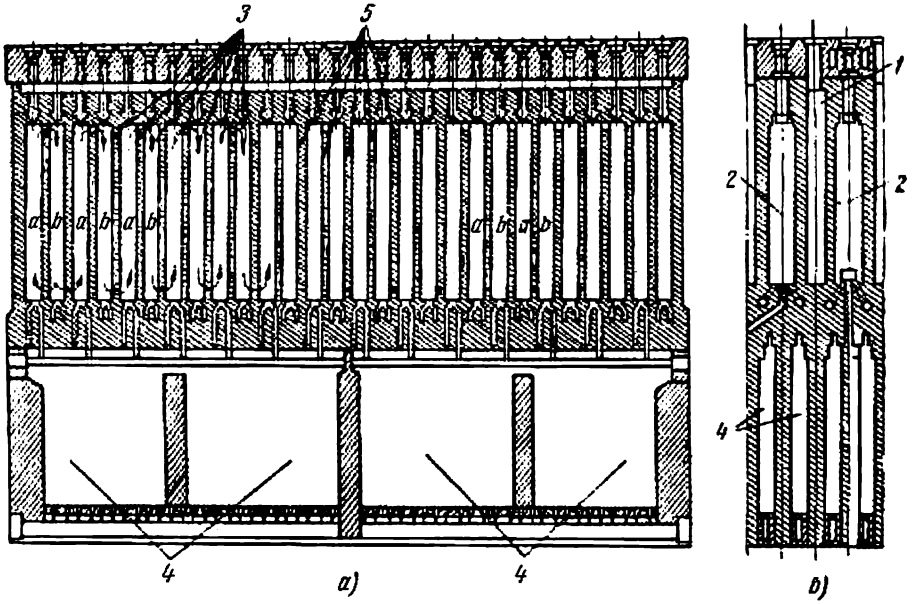


Fig. 134. Four à coke : *a*) section longitudinale de la chambre de combustion du mélange gazeux ; *b*) section transversale du four et des chambres de combustion du mélange gazeux : *1* — four ; *2*—chambre de combustion du mélange gazeux ; *3* — cavité de la chambre de combustion ; *4* — gazogène ; *5* — cloisons

et transmettent leur chaleur aux parois du four. Etant donné la température élevée des gaz sortant des verticales, on récupère leur chaleur en les faisant passer à travers des gazogènes *4* dans lesquels ils abandonnent leur chaleur à l'air froid et au combustible gazeux destinés au chauffage du four (pour le fonctionnement des gazogènes, voir chapitre III).

Les fours à coke sont chauffés par différents systèmes de canaux de chauffage. Le plus intéressant est celui à canaux ou verticales couplées et à récirculation de gaz chauds (fig. 134). Dans ce type de four la chambre de combustion est divisée par des cloisons en 13 verticales couplées « *a* » et « *b* », c'est-à-dire au total en 26 verticales. Les cloisons *5* séparant les verticales « *a* » et « *b* » sont soit disposées de telle façon qu'elles ne séparent complètement chacune des

verticales qu'une cloison sur deux laissant ainsi un espace libre pour la circulation des gaz, soit qu'elles ont à leur partie inférieure des registres réglables. Les gaz combustibles et l'air du gazogène *4* sont brûlés dans la verticale « *a* », les produits de la combustion montent vers la partie supérieure de la verticale, passent à travers l'espace libre et pénètrent dans la verticale « *b* », de là passent dans le gazogène *4* où ils cèdent leur chaleur à la matière de remplissage. Toutes les 20-30 min le sens de la circulation des gaz est inversé automatiquement ; les gaz sortant du gazogène *4* arrivent maintenant dans la verticale « *b* », où les gaz circulent de bas en haut, tandis que dans la verticale « *a* » ils circuleront en sens inverse, de haut en bas. Les produits de combustion provenant des verticales à circulation descendante des gaz, grâce à la force d'injection, sont en partie aspirés à travers les registres réglables dans les verticales à circulation ascendante. Au cours de cette circulation les gaz combustibles sont mélangés aux produits de la combustion, et la flamme du flambeau s'allonge en hauteur, la surface de transmission de la chaleur augmente et la température des verticales s'égalise suivant leur hauteur.

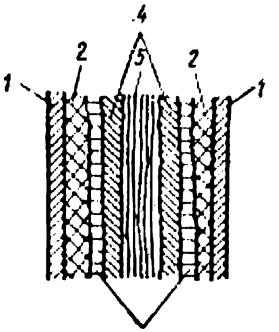


Fig. 135. Coupe à travers un four à coke : *1* — paroi du four ; *2* — coke ; *3* — semi-coke ; *4* — charbon à l'état visqueux ; *5* — charbon non modifié

Aujourd'hui les fours à coke sont construits en réfractaires acides qui permettent de maintenir dans les cavités chauffantes une température voisine de 1350-1400 °C et de réduire le temps de la cokéfaction à 14-15 h.

« Le gâteau de coke » une fois expulsé du four se désagrège aussitôt et tombe dans un bac où il est refroidi par des jets d'eau froide, séché et passe ensuite sur une table trieuse où les éléments sont classés suivant leur grosseur.

Le gaz de cokerie direct, celui qui sort des tuyères de chaque four, est dirigé dans un gazomètre horizontal commun à tous les fours et installé tout le long de ceux-ci. A chaque batterie est annexé un ensemble d'accessoires et de dispositifs desservant tous les fours d'une même batterie : wagonnet alimentant en charbon les fours, dispositif d'enlèvement et de mise en place des portes amovibles, mécanisme d'expulsion, tour de refroidissement du gâteau, trémis d'alimentation du wagonnet.

c) Produits de la cokéfaction

Le traitement des produits issus de la cokéfaction est réalisé en deux phases : tout d'abord du gaz de cokerie direct on extrait par condensation successive le goudron, l'eau, l'ammoniac, le benzène brut et l'hydrosulfure. Ensuite, en traitant séparément les eaux ammo-

niacales, le goudron et le benzène brut, l'on obtient soit des corps purs, soit des mélanges de plusieurs corps.

Les gaz de cokerie sont traités par des procédés classiques utilisés en génie chimique.

Dans les opérations de captage des produits volatils des gaz de cokerie on utilise la technique du transfert de chaleur et de masse par contact direct du gaz avec un liquide et par contact à travers la paroi. Le passage des divers éléments du gaz de la phase gazeuse dans la phase liquide peut se faire par condensation, par absorption physique (absorption des hydrocarbures), par chimisorption (ammoniac), ainsi que par solution séléctive du gaz dans divers solvants : solution simultanée de l'ammoniac et de l'acide carbonique dans l'eau, solution de l'ammoniac dans l'acide sulfurique avec formation de $(NH_4)_2SO_4$, solution des hydrocarbures légers dans les huiles minérales, de l'hydrosulfure dans l'éthanolamine, etc...

Les produits de captage, tels que les eaux ammoniacales, le goudron et le benzène brut sont traités par les procédés de désorption de distillation, de rectification répétée, de cristallisation fractionnée et de réactions chimiques diverses avec formation de produits nouveaux.

Dans tous ces procédés le régime technologique se trouve favorisé et la vitesse de la réaction augmentée par le facteur température. En effet, en abaissant la température de la réaction l'on augmentera la force motrice du processus et le coefficient de transfert de masse, par exemple, celui de l'absorption (chapitre IV, formule 40), tandis qu'en élevant la température on favorisera, au contraire, les processus de désorption. D'autre part, pour réduire la résistance de diffusion dans la zone de séparation des phases et, par suite, accroître le coefficient de transfert de masse, l'on appliquera le procédé du brassage intensif des phases en augmentant le débit d'arrivée du gaz et du liquide. Ce procédé donne de bons résultats surtout par l'emploi de contre-courant dans des tours à remplissage.

Pour augmenter la surface de contact entre le gaz et le liquide, on utilise les procédés fondamentaux examinés dans le chapitre IV : tours à remplissages variés, appareils à barbotage, ainsi qu'aspersions du liquide à l'intérieur de la tour à contre-courant du gaz ascendant.

Le gaz de cokerie direct est un mélange complexe de gaz et de vapeurs diverses. Outre l'hydrogène, le méthane, l'éthylène et d'autres hydrocarbures, l'oxyde de carbone et le gaz carbonique, l'azote, 1 m^3 de gaz (à la température de 0 °C et à la pression de 760 mm Hg) contient : 80-130 g de goudron, 8-13 g d'ammoniac, 30-40 g d'hydrocarbures benzoïques, 6-25 g d'hydrosulfure et divers composés du soufre, 0,5-1,5 g de cyane, 250-450 g de vapeur d'eau et 15-35 g de particules solides.

La température du gaz à la sortie du four à coke est près de 700 °C.

Le traitement du gaz de cokerie (fig. 136) commence déjà dans le gazomètre *1* dans lequel on injecte un fort courant d'eau ammoniacale,

le gaz s'y refroidit jusqu'à 80 °C et une partie du goudron se dépose. Pour condenser la totalité du goudron il faut refroidir le gaz jusqu'à 20-30 °C. Le gaz est refroidi par passage sur des réfrigérants de différents types: tubulaire, à ruisselement, à mélangeage direct. Dans le cas du schéma (fig. 136), nous avons utilisé un réfrigérant tubulaire *2* dans lequel les vapeurs d'eau et de goudron se condensent. Un abaissement de température du gaz favorise, d'une part, la condensation du goudron et de la vapeur d'eau et, d'autre part, la solubilité de l'ammoniac dans l'eau de condensation, et par suite une absorption d'une

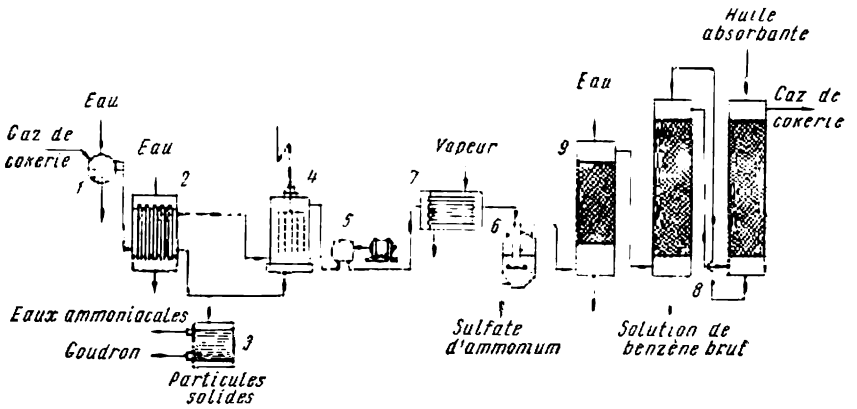


Fig. 136. Schéma d'un traitement direct du gaz de cokerie: *1* — gazomètre; *2* — réfrigérant; *3* — collecteur; *4* — électrofiltre; *5* — exhausteur; *6* — saturateur; *7* — réchauffeur; *8* — scrubber; *9* — réfrigérant

certaine quantité d'ammoniac et l'obtension de l'eau ammoniacale et diminue, enfin, le volume de gaz qui circule à travers les appareils. Ce dernier point n'est pas négligeable, puisqu'une quantité moindre de gaz dans le système nécessitera une dépense moindre d'énergie pour son transport et permettra aussi de réduire le diamètre des tuyauteries.

Le goudron et les eaux ammoniacales s'écoulent du réfrigérant *2* dans le collecteur *3* où ils se partagent en deux couches suivant leur densité. Dans les réfrigérants seuls on n'arrive pas à condenser la totalité du goudron, car une partie se trouve à l'état de brouillard; on peut y arriver cependant en utilisant la précipitation électromagnétique sur les électrofiltres *4* ayant une différence de potentiel de l'ordre de 60 000 à 70 000 V.

Les gaz sont évacués du four et envoyés dans les tuyaux à l'aide d'un exhausteur *2*.

Ce qui reste du gaz ammoniac dans le gaz de cokerie après son passage à travers le réfrigérant *2* est absorbé dans un saturateur *6* par de l'acide sulfurique avec formation de cristaux de sulfate d'ammonium.

$$2NH_3 + H_2SO_4 = (NH_4)_2SO_4 + Q.$$

En même temps que l'ammoniac sont absorbés également les bases pyridiques avec formation de sulfate de pyridine. Le saturateur est du type à barbotage dont la température à l'intérieur est maintenue aux environs de 60 °C grâce au réchauffage préalable du gaz de cokerie dans un réchauffeur tubulaire *7*, ainsi qu'à la chaleur dégagée par la réaction. Les cristaux de $(NH_4)_2SO_4$ sont avec les solutions mères évacués du saturateur et séparés sur la centrifuge (non indiqué sur la fig. 136). La solution mère retourne dans le saturateur. Le sulfate d'ammonium est utilisé comme engrais azoté.

Le gaz de cokerie, débarrassé de l'ammoniac, sera maintenant traité pour le séparer du benzène brut qu'il contient. Pour cela on utilise le procédé le plus couramment employé, celui de l'absorption du benzène par des huiles absorbantes à température de 20 à 25 °C dans des scrubbers *8*. La substance absorbante est l'huile de houille (fraction de la distillation du goudron de houille à point d'ébullition entre 230 et 300 °C) ou l'huile solaire (fraction de la distillation du pétrole à point d'ébullition entre 300 et 350 °C). Avant d'être envoyé dans le scrubber *8*, le gaz est préalablement refroidi par l'eau froide dans des réfrigérants à mélangeage direct *9*; au cours de ce lavage le gaz est débarrassé de la naphtaline et des fines gouttelettes d'acide sulfurique provenant du saturateur *6*.

Le gaz débenzolé ou gaz d'éclairage, après avoir été encore débarrassé de l'hydrosulfure et des composés contenant du soufre (chapitre X) est finalement dirigé vers le consommateur.

La solution du benzène dans l'huile est envoyée à la distillation, d'où l'on va extraire le benzène brut, tandis que l'huile absorbante, après refroidissement, retournera dans les scrubbers à benzène.

Les eaux ammoniacales contiennent en solution de l'ammoniac et des sels d'ammonium : $(NH_4)_2CO_3$, $(NH_4)_2S$, NH_4CN, NH_4Cl, NH_4CNS, $(NH_4)_2SO_4$ formés à la suite de la réaction de l'ammoniac avec les différents composants du gaz de cokerie pendant son refroidissement.

Le traitement des eaux ammoniacales consiste à les chauffer en présence du lait de chaux avec dégagement de NH_3. Les sels d'ammonium réagissent avec l'hydroxyde de calcium :

$$(NH_4)_2SO_4 + Ca(OH)_2 = 2NH_3 + CaSO_4 + 2H_2O$$

et l'ammoniac formé est enlevé par la vapeur vive et servira pour la préparation du sulfate d'ammonium. Les phénols contenus dans les eaux ammoniacales sont de même évacués par la vapeur vive et absorbés ensuite par la solution de soude caustique avec formation de phénolates.

Comme nous l'avons déjà signalé le benzène brut est un mélange complexe dont le point d'ébullition de la plus grande partie de la masse se trouve en-dessous de 180 °C.

La composition moyenne du benzène brut est la suivante (en % : 1,6-3,4 de carbosulfure et d'hydrocarbure à point d'ébullition peu

élevé, 59,5-78,3 de benzène, 12-21 d'homologues du benzène, 3-10 de solvants (mélange de triméthylbenzène, d'éthylméthylbenzène, etc...).

L'extraction des divers produits contenus dans le benzène brut est basée sur la différence de leurs points d'ébullition et se fait par rectification.

Le goudron de houille contient près de 300 produits différents, dont les principaux sont groupés dans le tableau 18.

Tableau 18

Principales substances contenues dans le goudron de houille

	Naphtaline	Phénanthrène	Carbosol	Anthracène	Phénol	Créosol	Bases pyridiques
Quantité, %	5-10	4-6	1-2	0,5-1,5	0,2-0,5	0,6-1,2	0,5-1,5
Formule chimique	$C_{10}H_8$	$C_6H_4—CH$ $\vert \quad \Vert$ $C_6H_4—CH$	$C_6H_4—C_6H_4$ $\diagdown \quad \diagup$ NH	$C_{14}H_{10}$	C_6H_5OH	$CH_3C_6H_4OH$	—

En plus des substances indiquées dans le tableau ci-dessus le goudron contient encore de faibles quantités d'hydrocarbures de benzène: benzène, toluène, xylène; près de 50 à 60 % de son poids le goudron doit aux substances à haut point d'ébullition et à poids moléculaire élevé.

L'extraction des diverses substances contenues dans le goudron de houille est basée sur la différence de leurs points d'ébullition et de fusion et se fait par le procédé de la rectification et de la cristallisation. En outre, pour extraire certains produits, comme par exemple, le phénol et les bases pyridiques on utilise des réactions chimiques au cours desquelles le corps à extraire entre en réaction avec un réactif spécial et peut être ainsi séparé du mélange.

Le fractionnement du goudron est basé sur le principe de la simple évaporation suivie d'une condensation fractionnée et se fait sur des colonnes spéciales de distillation semblables à celles utilisées pour la distillation du pétrole.

La fraction légère, formée au cours de la distillation du goudron est traitée en mélange avec le benzène brut en vue d'obtenir des hydrocarbures purs.

En traitant la fraction légère par une solution de soude caustique on obtient du phénol et du phénolate de soude:

$$C_6H_5OH + NaOH = C_6H_5ONa + H_2O$$

qui, réagissant avec le gaz carbonique donnera du phénol:

$$2C_6H_5ONa + CO_2 + H_2O = 2C_6H_5OH + Na_2CO_3.$$

Les bases pyridiques sont éliminées de la fraction par lavage avec des solutions diluées d'acide sulfurique.

Quant à la naphtaline et à l'anthracène ils seront obtenus par cristallisation.

En plus des opérations de traitement du benzène brut et du goudron de houille que nous venons de signaler, il faut encore ajouter l'épuration des substances obtenues des produits non saturés et des composés sulfurés qui les accompagnent souvent; cette épuration est analogue à celle utilisée pour le raffinage des produits du pétrole.

Les produits issus du traitement du benzène brut et du goudron de houille sont largement employés dans l'industrie chimique.

Le résidu de la distillation du goudron, le brai, est utilisé pour la fabrication d'électrodes pour les cuves à électrolyse et les fours électriques, pour le recouvrement de routes, comme matériau isolant dans les installations électriques et les conduites souterraines.

La composition du gaz de cokerie de retour est à peu près la suivante: 54-59 % H_2; 23-28 % CH_4; 5,0-7,0 %CO; 2-3 % d'hydrocarbures lourds en C_mH_n; 3-5 % N_2; 1,5-2,5 % CO_2; 0,3-0,8 % O_2; son pouvoir calorifique est 16,750-17,200 kJ/m^3.

Les problèmes essentiels qui préoccupent aujourd'hui, l'industrie chimique du coke peuvent être formulés de la façon suivante: 1) intensifier les procédés de cokéfaction par installation de fours à coke continus, 2) accroître la quantité de matières premières par utilisation de charbons de qualité inférieure, 3) augmenter la nomenclature de produits pouvant être extraits du coke, 4) mettre au point des procédés nouveaux permettant d'extraire d'une façon plus rationnelle et un plus grand nombre de produits à partir du benzène brut, du goudron de houille et du gaz de cokerie et 5) obtenir à partir du benzène brut et du goudron de houille des produits chimiques purs.

4. Gazéification du combustible solide

a) Procédés de gazéification et gaz de gazogène

On désigne par gazéification de combustible solide des procédés thermiques par lesquels la partie organique du combustible solide, sous l'action d'air, de vapeur d'eau, d'oxygène ou d'autres gaz se transforme en gaz combustible.

La gazéification a donc pour but d'obtenir à partir de combustibles pauvres (en particulier de combustibles donnant une grande quantité de cendres) des gaz de gazogène, dont la combustion ne donnera plus aucune cendre, constituant un combustible facilement transportable et une matière première pour la synthèse chimique.

Une fois le processus de la gazéification terminé il reste un résidu solide constitué par la partie minérale du combustible (cendres) appelée scorie. Pratiquement les scories contiennent encore une certaine quantité de combustible.

Dans le cas de la gazéification de combustibles naturels l'on obtient, outre le gaz, des produits liquides (goudron, acide acétique, alcool méthylique, etc...) qui apparaissent toujours pendant la période précédent le processus de la gazéification proprement dit.

Les appareils dans lesquels on effectue la gazéification du combustible solide sont appelés gazogènes.

Selon le mélange gazeux injecté dans le gazogène et la température à laquelle est conduit le processus de la gazéification on distinguera différents types de gaz : 1) gaz à l'air, 2) gaz à l'eau, 3) gaz mixte constitué de vapeur d'eau et d'air et 4) gaz mixte constitué de vapeur d'eau et d'oxygène qui se distinguent les uns des autres par leur composition et leurs propriétés.

L e g a z à l' a i r est obtenu par la gazéification en présence d'air, au cours de laquelle le carbone du combustible réagit avec l'oxygène de l'eau suivant les réactions :

$$C + O_2 = CO_2 + 394{,}6 \text{ kJ}$$

$$CO_2 + C \rightleftarrows 2CO - 175{,}9 \text{ kJ}$$

$$2C + O_2 = 2CO + 218{,}8 \text{ kJ}.$$

L e g a z à l'e a u est le produit de la réaction du carbone du combustible avec la vapeur d'eau :

$$C + H_2O \rightleftarrows CO + H_2 - 132{,}7 \text{ kJ}$$

$$CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2 + 417{,}8 \text{ kJ}.$$

L e g a z m i x t e v a p e u r d'e a u + a i r se forme par gazéification du combustible en présence de vapeur d'eau et d'air selon les réactions ci-dessus entre le carbone, d'une part, l'oxygène et la vapeur d'eau, d'autre part.

L e g a z m i x t e v a p e u r d'e a u + o x y g è n e est obtenu par soufflage dans l'appareil d'un mélange vapeur d'eau + oxygène. Dans ce cas on aura encore les mêmes réactions que pour la formation du gaz mixte précédent, vapeur d'eau + air.

Si le processus de la gazéification se fait sous la pression, on aura, à côté des réactions ci-dessus, des réactions secondaires avec formation de méthane :

$$C + 2H_2 \rightleftarrows CH_4 + 87{,}3 \text{ kJ}$$

$$CO + 3H_2 \rightleftarrows CH_4 + H_2O + 206{,}2 \text{ kJ}$$

$$2CO + 2H_2 \rightleftarrows CH_4 + CO_2 + 251{,}7 \text{ kJ}$$

Les gaz de gazogène contiennent des substances combustibles : oxyde de carbone, hydrogène, méthane. Le gaz à l'air et le gaz mixte vapeur d'eau + air, constitués d'un mélange gazeux exclusivement combustible à l'exclusion de l'azote de l'air, sont dits gaz de gazogène parfaits. La composition chimique de ces gaz nous est donnée par les réactions de leur formation. Evidemment, dans la pratique, la

composition des gaz diffère sensiblement de celle des gaz parfaits, cependant tous ces gaz possèdent un pouvoir calorifique assez élevé et sont utilisés pour le chauffage des fours dans les industries métallurgiques, du verre, de la céramique, etc... ainsi que pour le chauffage domestique. Par ailleurs, certains de ces gaz, après un traitement spécial, sont utilisés comme matière première pour la préparation de l'ammoniac, du méthanol, des alcools supérieurs, etc...

La qualité du gaz de gazogène est déterminée par sa composition, son pouvoir calorifique, sa teneur en impuretés. Le travail d'une installation de gazéification est caractérisé, en plus de ses coefficients d'activité et de consommation, par son rendement qui est égal au rapport de la chaleur chimique combinée (chaleur potentielle) du gaz fournie par 1 kg de combustible à la chaleur potentielle fournie par 1 kg de combustible gazeux obtenu par gazéification:

$$\eta_g = \frac{Q_g v}{Q_c} \cdot 100 \ \% \qquad (119)$$

où η_g — rendement de gazéification; Q_g — chaleur de combustion du gaz, kJ/nm^3, v — volume de gaz fourni par la combustion de 1 kg de combustible, nm^3/kg; Q_c — chaleur de combustion du combustible, kJ/kg.

Pour la production de gaz de gazogène on utilise la houille, la lignite, l'anthracite, la tourbe, le bois, le coke de houille et le coke de tourbe, le charbon de bois, les schistes bitumineux.

b) Etude théorique de la gazéification de combustibles solides

La gazéification de combustibles solides est un processus hétérogène assez complexe qui a lieu entre les phases solide (carbone du combustible) et gazeuse (oxygène, vapeur d'eau, gaz carbonique).

Ce processus dépend de l'équilibre et de la vitesse des réactions chimiques, ainsi que de la cinétique de diffusion des corps en présence. Par conséquent la marche générale du processus dépendra des propriétés du combustible, de la composition des oxydants gazeux, de la température, de la pression, de la vitesse d'injection et de mélangeage, de la construction et de la dimension du gazogène.

Par propriétés d'un combustible on comprend sa réactivité (qui est définie par la vitesse de réaction entre le combustible et l'agent gazéifiant), la dimension de ses éléments, ses taux d'humidité et de cendres, et la composition de celles-ci, ainsi que son comportement physique au cours du traitement thermique.

Le coke de tourbe et le charbon de bois possèdent tous les deux la plus grande réactivité, alors que l'anthracite, la plus faible.

Au cours de la gazéification les réactions hétérogènes deviennent plus actives à mesure que la dimension des éléments du combustible diminue; ceci est assez évident puisqu'à ce moment la surface de contact entre les phases augmente. En utilisant un gazogène du type courant, le gazogène à cuve, avec une couche filtrante de combustible,

il est possible de travailler avec un combustible en morceaux ou en biquettes de dimension 25-100 mm.

Dans le cas d'utilisation de combustibles à éléments très fins (poussière) la gazéification se fait par le procédé du lit fluidisé ou dans un courant de gaz.

La température dans le gazogène ne doit pas dépasser la température de fusion des cendres, qui dépend, d'ailleurs, de leur composition. La formation de cendres fondues (scorification) rend difficile l'évacuation des cendres du gazogène et entrave, par suite, le fonctionnement général de l'appareil. Dans le cas de gazéification à température supérieure à la température de fusion des cendres, on utilisera des gazogènes de construction spéciale dans lesquels les cendres sont évacuées à l'état fondu et appelés pour cela gazogènes à élimination des cendres fondues.

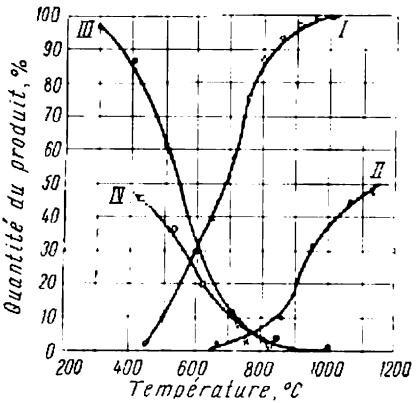


Fig. 137. Quantité de produits de la gazéification en fonction de la température d'après les réactions I—IV.
I. $C + CO_2 \rightleftarrows 2CO - Q$; II. $C + H_2O \rightleftarrows CO + H_2 - Q$.
III. $C + 2H_2 \rightleftarrows CH_4 + Q$;
IV. $2CO + 2H_2O \rightleftarrows CO_2 + CH_4 + Q$

Sous l'effet de température relativement basse le charbon scorifié passe à l'état visqueux et forme dans le gazogène une masse compacte entravant ainsi le passage du courant gazeux.

Le processus de la gazéification dépend non seulement de la scorification, mais aussi de la résistance mécanique du combustible. En effet, les combustibles qui se fragmentent, se désagrègent facilement créeront à l'intérieur de l'appareil une résistance hydraulique élevée et non uniforme entraînant des surchauffes du combustible et entravant la marche normale du processus.

Propriétés des agents gazéifiants. Suivant les réactions qui ont lieu entre le carbone, d'une part, l'oxygène et la vapeur d'eau, d'autre part, l'agent gazéifiant déterminera la composition et les propriétés des gaz formés par gazéification, ainsi que l'état d'équilibre et la cinétique des réactions dans l'appareil.

L'équilibre des réactions de gazéification du combustible solide dépendra de la température et de la pression. L'influence de la température est déterminée par l'équation de Van't Hoff (chapitre IV, formules 20-25).

La gazéification donnera à la fois des réactions exothermiques et endothermiques réversibles. Le rendement d'équilibre des produits de la gazéification en fonction de la température sous pression atmosphérique est donné sur la figure 137.

Les courbes *I* et *II* correspondent à la variation de concentration d'équilibre de l'oxyde de carbone ; les courbes *III* et *IV* à celles du méthane. D'après les courbes de la figure 137, nous constatons que l'influence de la température sur le déplacement de l'équilibre de la réaction de la gazéification du combustible solide est assez marquée et confirme que pour augmenter, dans le cas de réactions endothermi-

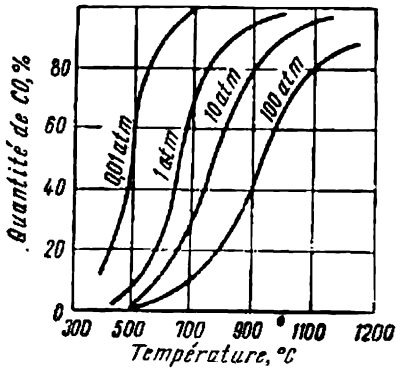


Fig. 138. Quantité d'oxyde de carbone dans le gaz en fonction de la pression et de la température d'après la réaction $C + CO_2 \rightleftarrows 2\ CO - Q$

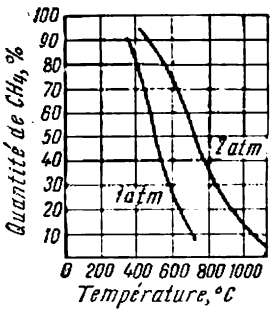


Fig. 139. Quantité de méthane dans le mélange gazeux en fonction de la pression et de la température (gazéification par mélange vapeur-oxygène)

ques, le rendement des produits de la gazéification, il suffira d'élever la température de réaction, tandis que dans le cas de réactions exothermiques, il suffira d'abaisser cette température.

Quant à l'influence de la pression sur le sens des réactions chimiques, elle est déterminée par le principe de Le Chatelier, d'après lequel, la pression agit sur la composition d'équilibre de la phase gazeuse obtenue par réaction avec changement de volume. L'équilibre de la réaction $C + CO_2 \rightleftarrows 2\ CO$ en fonction de la pression est donné sur la figure 138, tandis que celui donnant du méthane, avec diminution de volume, sur la figure 139. Les quantités de CO et CH_4 dans les mélanges gazeux à l'état d'équilibre en fonction de la pression sont indiquées respectivement sur la figure 138 et 139. Dans les conditions habituelles de travail (pour $p = 1$ atm et $t = 1000$ °C) l'équilibre des principales réactions de gazéification (à l'exclusion de la formation de méthane) est tellement déplacé dans le sens des produits définitifs que la formation des gaz de gazogène se fera exclusivement sous l'influence de la cinétique de la réaction.

Cinétique de gazéification du combustible solide. Au cours de la gazéification la vitesse des réactions hétérogènes dépend, d'une part, de la vitesse des réactions chimiques entre le carbone du combustible et l'agent gazéifiant et, d'autre part, de la vitesse de trans-

port des gaz réagissants vers la surface du carbone et des produits de la réaction de la surface du carbone par diffusion moléculaire ou par turbulence. Selon l'influence prédominante de l'une ou de l'autre vitesse de réaction chimique ou de diffusion sur la vitesse totale de la gazéification, celle-ci s'effectuera soit sous régime cinétique, soit par diffusion (chapitre VII).

Par conséquent, l'agent gazéifiant, par exemple, l'oxygène, va diffuser à travers la surface d'une particule de combustible se trouvant au sein d'un courant gazeux. La réaction entre l'oxygène et le carbone du combustible se fera en plusieurs phases: 1) l'oxygène est tout d'abord adsorbé par la surface de la particule du combustible, 2) l'oxygène adsorbé réagit avec le carbone et donne un composé superficiel (réaction de chimisorption):

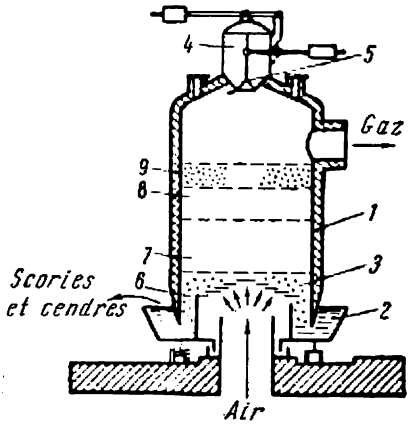


Fig. 140. Gazogène de gaz à l'air: *1* — corps du gazogène; *2* — cuve; *3* — grille; *4* — trémie d'alimentation; *5* — cône de fermeture de la trémie; *6* — scories; *7* — zone de gazéification; *8* — zone de distillation sèche; *9* — zone d'asséchement

$$x\,C + y\,O_2 \rightleftarrows C_xO_y \text{ (oxyde superficiel)},$$

3) sous l'influence de la chaleur l'oxyde superficiel se décompose et donne l'oxyde de carbone et le gaz carbonique:

$$C_xO_y = nCO + mCO_2,$$

4) les oxydes formés sont désorbés de la surface du carbone et 5) les produits de la réaction diffusent dans la phase gazeuse. Au cours de la gazéification, il se forme une certaine différence de concentration entre l'oxygène se trouvant dans le mélange gazeux ambiant et celui se trouvant à la surface de la particule de charbon, grâce à cette différence de nouvelles quantités d'oxygène vont pouvoir diffuser vers la surface solide.

L'influence des différents facteurs technologiques sur la vitesse de la gazéification a été examinée au chapitre VI.

c) Préparation du gaz de gazogène

Le gaz à l'air est obtenu par soufflage d'air dans le gazogène.

Un gazogène (fig. 140) se présente généralement sous la forme d'un cylindre vertical rappelant un four à cuve, fonctionnant en continu, dont l'intérieur est rempli de combustible. Le corps *1* est en tôle d'acier doublé intérieurement de briques réfractaires. La partie basse du four, non isolée par des briques réfractaires, est logée à l'intérieur d'une cuve *2* remplie d'eau et animée d'un mouvement de rotation formant un joint hydraulique. La partie inférieure du four est munie

d'une grille *3* sous laquelle on insuffle constamment un courant d'air. L'appareil est périodiquement alimenté en combustible par la trémie *4* située sur la voûte du four en abaissant le cône de fermeture *5*; le combustible descend lentement à l'intérieur du four. Par conséquent, à l'intérieur du four il y aura deux phases différentes se déplaçant à contre-courant.

L'air qui arrive par la grille se réchauffe légèrement en traversant la couche de scories *6*; l'oxygène de l'air réagit avec le carbone du combustible en donnant de l'oxyde de carbone et du gaz carbonique. La zone au niveau de laquelle se forment CO et CO_2 est dite zone de gazéification *7*. Les gaz chauds qui s'élèvent de la zone de gazéification réchauffent sur leur passage le combustible qu'ils traversent le soumettant tout d'abord à une distillation sèche avec formation de produits volatils au niveau de la zone de distillation sèche *8* et les assèchent ensuite dans la zone d'assèchement *9*. L'ensemble de ces deux zones est dite zone de préparation du combustible. Les produits volatils formés sont évacués du four par une sortie située au-dessus de la couche du combustible. Le gazogène donnant naissance à du gaz à l'air sera le siège de réactions exothermiques et endothermiques, mais la réaction totale sera une réaction exothermique. Par conséquent, la température dans la partie inférieure du four, aux dépens de la chaleur provenant de la réaction, aurait pu atteindre 1400-1500 °C et la réaction aurait pu être plus rapide. Cependant, sous l'effet de pareilles températures le combustible se transformerait en une masse compacte entravant ainsi la marche normale du processus; en outre, le travail à haute température nécessiterait des gazogènes spéciaux avec élimination des scories à l'état liquide.

Afin d'abaisser la température de la partie inférieure du gazogène jusqu'à vers 1000-1100 °C on ajoute à l'air insufflé une petite quantité de vapeur d'eau; par conséquent, on aura dans le gazogène non pas un gaz à l'air pur, mais un gaz à l'air + vapeur d'eau. Dans l'air atmosphérique pour chaque mole d'oxygène on a 3,76 moles d'azote qui, au cours de la gazéification ne réagit pas avec le carbone du combustible. En somme la préparation du gaz à l'air, sans addition de vapeur d'eau, peut être représentée par la réaction suivante:

$$2C + O_2 + 3{,}76N_2 = 2CO + 3{,}76N_2 + 218\,804{,}2 \text{ kJ}.$$

En partant de cette équation on pourra déterminer la composition du gaz à l'air parfait (% de volume):

$$CO = \frac{2}{2+3{,}76} \cdot 100 = 34{,}7$$

$$N_2 = \frac{3{,}76}{2+3{,}76} \cdot 100 = 65{,}3.$$

Volume de gaz obtenu par gazéification de 1 kg de carbone:

$$v = \frac{5{,}76}{2 \cdot 12} 22{,}4 = 5{,}39 \text{ nm}^3.$$

Chaleur de combustion du gaz à l'air:

$$Q_g = \frac{510\,332{,}2}{5{,}76 \cdot 22{,}4} = 3955{,}3 \text{ kJ/nm}^3$$

où 510 332,2 kJ — chaleur de combustion de 2 kg·mol d'oxyde de carbone d'après la réaction $2CO + O_2 = 2CO_2$.

Quantité de chaleur obtenue par combustion de 1 kg de combustible:

$$Q_c = \frac{394\,624{,}8}{12} = 32\,884{,}7 \text{ kJ/kg}$$

où 394 624,8 kJ/kg·mol — chaleur de combustion de 2 kg·mol d'oxyde de carbone suivant la réaction $C + O_2 = CO_2$.

Le rendement de la gazéification:

$$\eta_g = \frac{Q_g v}{Q_c} = \frac{3955{,}3 \cdot 5{,}39}{32\,884{,}7} \cdot 100 = 64{,}7\ \%.$$

Par conséquent, en gazéifiant le combustible par un courant d'air 64,7 % seulement de la chaleur latente du combustible passent dans le gaz sous forme de chaleur chimiquement combinée.

Dans la pratique, la composition du gaz à l'air diffère sensiblement de celle du gaz parfait. Voici, à titre d'exemple, la composition du gaz à l'air obtenu par la gazéification de schistes bitumineux: CO_2 — 3,5 %; CO — 32,5 %; CH_4 — 1,0 %; H_2 — 4,0 %; N_2 — 59,0 %, et sa chaleur de combustion sera de 4940 kJ/nm³. Etant donné sa faible chaleur de combustion et son rendement peu élevé la production du gaz à l'air est plutôt limitée.

Le gaz à l'eau est obtenu en partant de la gazéification du combustible par la vapeur d'eau. La principale réaction de la gazéification

$$C + H_2O \rightleftarrows CO + H_2 - Q$$

est réversible et se produit avec absorption de chaleur. Pour que le déplacement de l'équilibre se fasse dans le sens de la formation d'oxyde de carbone et d'hydrogène, ainsi que pour accroître la vitesse du processus, il faut élever la température. Par conséquent, pour compenser la chaleur employée pour les réactions endothermiques et celle de pertes calorifiques, il faudra apporter au four des calories de l'extérieur par l'un des procédés suivants: 1) par chauffage périodique du combustible en insufflant de l'air dans l'appareil, 2) en insufflant dans le four un mélange d'air et de vapeur d'eau préalablement réchauffés et 3) en chauffant le combustible par courant électrique. Le premier procédé est un procédé périodique, tandis que les deux autres se font en continu.

Parmi ces trois procédés le plus utilisé est le premier, qui consiste à insuffler dans le gazogène alternativement de l'air et de la vapeur d'eau.

En insufflant de l'air le gazogène sera le siège de réactions exothermiques, la température s'élève et la chaleur dégagée s'accumulera dans la masse du combustible. Ensuite, en insufflant de la vapeur d'eau on obtient le gaz à l'eau. Par suite de réactions endothermiques

au fur et à mesure que la température de la masse du combustible baisse et la vitesse du processus diminue. A ce moment on cesse l'introduction de vapeur d'eau et on insuffle de nouveau de l'air et ainsi de suite. La durée pendant laquelle on insuffle l'air puis la vapeur d'eau est appelée cycle.

La durée de chaque phase d'insufflation d'air ou de vapeur d'eau est 40-60 s, tandis que la durée totale du cycle de travail du gazogène produisant du gaz à l'eau y compris les soufflages successifs s'élève à 3-4 min.

La composition d'un gaz à l'eau parfait est donnée par la réaction $C + H_2O = CO + H_2$ (% de volume).

$$CO = \frac{1}{2} \cdot 100 = 50.$$

$$H_2 = \frac{1}{2} \cdot 100 = 50.$$

D'après l'équation de la réaction le volume de gaz obtenu à partir de 1 kg de carbone sera :

$$v = \frac{2}{12} \cdot 22{,}4 = 3{,}73 \text{ m}^3.$$

La chaleur de combustion du gaz à l'eau :

$$Q_g = \frac{(510\,332{,}2 : 2) + (484\,310{,}3 : 2)}{2 \cdot 22{,}4} = 11\,100{,}9 \text{ kJ/nm}^3$$

où 484 310,3 — chaleur de combustion de 2 kg·mol d'hydrogène d'après l'équation

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O.$$

La gazéification du combustible par la vapeur d'eau est une réaction endothermique dans laquelle chaque kg·mol de carbone consomme 132 686,0 kJ de chaleur. Par conséquent, pour chaque kg de combustible à gazéifier on devra fournir au gazogène une quantité de chaleur Q_c :

$$Q_c = q_1 + q_2$$

où q_1 — chaleur d'oxydation de 1 kg de carbone jusqu'au stade de CO_2 et égal à 32 884,7 kJ ; q_2 — chaleur de réaction endothermique pour obtenir du gaz à l'eau = 11 057,2 kJ. Dans ce cas le rendement de la gazéification sera :

$$\eta_g = \frac{Q_g v}{Q_c} \cdot 100 = \frac{Q_g v}{q_1 + q_2} \cdot 100 = \frac{11\,100{,}9 \cdot 3{,}73}{32\,884{,}7 + 11\,057{,}2} \cdot 100 = 94{,}4 \text{ \%}.$$

Par conséquent, dans le cas de préparation du gaz à l'eau parfait, toute la chaleur latente du carbone du combustible passe dans le gaz sous forme de chaleur chimiquement combinée.

Voici, à titre d'exemple, la composition d'un gaz à l'eau : CO—32,6% ; H_2 — 51,3% ; CO_2 — 9,2% ; H_2S — 0,35% ; N_2 — 6,55%.

Sa chaleur de combustion est de 10,928 kJ/mn^3

Le gaz à l'eau est utilisé comme matière première pour la préparation d'hydrogène et pour les réactions de synthèse à base de CO et H_2.

Le mélange de gaz à l'air + vapeur d'eau est obtenu par une gazéification continue d'un combustible solide à l'aide d'un mélange d'air et de vapeur d'eau. Dans ce cas le carbone du combustible réagit à la fois avec l'oxygène de l'air et la vapeur d'eau d'après les réactions qui donnent séparément le gaz à l'air et le gaz à l'eau

$$2C + O_2 + 3{,}76N_2 = 2CO + 3{,}76N_2 + 218\,804{,}2 \text{ kJ}$$
$$C + H_2O = CO + H_2 - 132\,686 \text{ kJ}.$$

La préparation du mélange de gaz à l'air + vapeur d'eau ne se fera d'une façon continue que si la quantité de chaleur dégagée par la réaction de l'oxygène de l'air avec le carbone sera égale à la quantité de chaleur absorbée par la réaction de l'oxygène de l'air avec la vapeur d'eau. Théoriquement ceci n'aura lieu que lorsque le mélange gazeux insufflé à l'intérieur du gazogène sera constitué de 74,2 % d'air et de 25,8 % de vapeur d'eau. Dans ce cas la composition du mélange parfait gaz à l'air + vapeur d'eau déterminée par des calculs analogues à ceux que nous avons fait pour le gaz à l'air et le gaz à l'eau sera la suivante : CO — 40,3 % ; H_2 — 18,3 % ; N_2 — 41,5 % ; chaleur de combustion — 7076 kJ/nm^3 et le rendement de la gazéification sera égal à 100 %.

Le gaz à l'air peut être obtenu dans les générateurs à couche filtrante, les générateurs à couche fluidisée de combustible par voie de gazéification du combustible pulvérisé.

L'universalité et la simplicité du processus ont contribué à sa large extension. Le gaz à l'air s'emploie pour le chauffage de fours en métallurgie, verrerie, dans l'industrie céramique et autres, ainsi que pour l'alimentation des moteurs à combustion interne.

Gaz à l'oxygène s'obtient lors de la gazéification continue du combustible solide par un mélange vapeur d'eau + oxygène. Dans ce cas comme pour la préparation du gaz à l'air la chaleur dépensée lors de réactions endothermiques de formation du gaz à l'air est compensée par le dégagement de chaleur des réactions exothermiques simultanées d'interaction du carbone avec l'oxygène du soufflage.

Le gaz à l'oxygène parfait renferme : CO — 68,9 %, H_2 — 31,1 % ; avec une chaleur de combustion 12 142,3 kJ/nm^3. Rendement de gazéification est 100 %.

Si l'on effectue la gazéification à l'aide du combustible gazeux formé d'un mélange de vapeur d'eau et d'air enrichi d'oxygène, le gaz obtenu serait constitué d'hydrogène, d'oxyde de carbone et d'azote en diverses proportions. De tels mélanges sont utilisés dans l'industrie chimique, par exemple, celui renfermant 45-50 % d'oxygène qui, par une réaction de conversion ultérieure d'oxyde de carbone, donnera le mélange d'azote et d'hydrogène constituant la base pour la synthèse de l'ammoniac.

La gazéification à l'aide d'un mélange vapeur d'eau + oxygène sous une certaine pression est assez intéressante car, ainsi que nous l'avons montré, la pression aura pour effet de déplacer l'état d'équilibre de la réaction dans le sens de réactions secondaires se passant avec diminution de volume en donnant du méthane :

$$C + 2H_2 \rightleftarrows CH_4 + 87{,}3 \text{ kJ}$$

$$CO + 3H_2 \rightleftarrows CH_2 + H_2O + 206{,}2 \text{ kJ}$$

$$2CO + 2H_2 \rightleftarrows CH_4 + CO_2 + 251{,}7 \text{ kJ}.$$

La gazéification sous pression 20-25 atm est réalisée dans des gazogènes spéciaux à la température de 900-1000 °C.

La gazéification sous une certaine pression présente, cependant, un certain nombre d'inconvénients, en particulier, la nécessité d'employer un appareillage coûteux dont la conduite est plutôt délicate si on la compare avec les appareils travaillant sous pression atmosphérique.

Dans le tableau 19 nous donnons la composition moyenne de quelques gaz de gazogène.

Tableau 19

Composition de quelques gaz de gazogène

Gaz	Composition, %			Chaleur de combustion J/nm³	Rendement de la gazéification, en %
	CO	H_2	N_2		
Gaz à l'air	34,7	—	65,3	4396,3	72,2
Gaz à l'eau	50,0	50,0	—	11 723,6	100,0
Mélange mixte gaz à l'air + vapeur d'eau	40,3	18,3	41,5	7076	100,0
Mélange mixte vapeur d'eau + oxygène	68,9	31,1	—	12 142,3	100,0

La gazéification du combustible en grains fins (dimension des grains ne dépassant pas 10 mm) est un processus qui a lieu avec une grande intensité et se fait généralement à l'état de lit fluidisé. La faible dimension des grains du combustible augmente pour autant la surface de contact entre les phases solide et gazeuse et, par suite, accélère le processus hétérogène de la gazéification. Le processus est également intensifié par le renouvellement de la surface de contact des phases en présence et par la diminution de la résistance de diffusion à la limite des phases solide-gaz (chapitre VI).

Un gazogène fonctionnant avec un combustible à l'état de lit fluidisé est représenté sur la figure 141. De tels appareils ont été proposés pour la gazéification du poussier, dont le traitement est

impossible dans les gazogènes courants. Il se présente sous la forme de la cuve cylindrique *1* pouvant atteindre une hauteur de 20 m et un diamètre de 5 m. Dans la partie inférieure plus étroite du cylindre est installée une grille fixe *2* sur laquelle, à l'aide d'une vis sans fin *4*, on amène continuellement le combustible de la trémie *3*. Sous la grille on fait arriver, avec une vitesse de 5 m/sec, un fort courant du mélange gazeux constitué de vapeur d'eau et d'oxygène (température du mélange 900-1000 °C) qui provoque la fluidification et la gazéification du combustible. La grille *2* est munie d'un dispositif empêchant le combustible de se scorifier. Les cendres s'accumulent au-dessous de la grille et sont évacuées au fur et à mesure. Etant donné qu'une certaine quantité de particules de combustible, provenant du lit fluidisé situé au niveau de la partie conique de l'appareil, est emportée par le courant gazeux et sera gazéifiée à un niveau plus élevé situé au-dessus du lit fluidisé, un courant de gaz supplémentaire est injecté dans le gazogène à travers des tuyères placées sur les côtés de l'appareil. Le gaz obtenu est éliminé par une tuyauterie montée à la partie supérieure du gazogène. Le rendement de ce type de gazogène s'élève à 20 000-25 000 nm³/h de gaz constitué par un mélange de vapeur d'eau + oxygène.

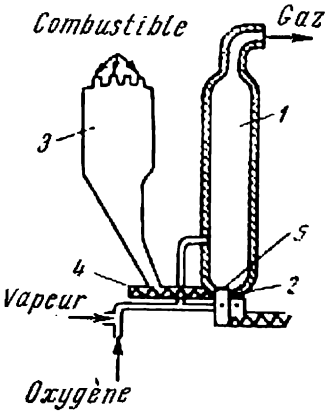


Fig. 141. Gazogène à lit fluidisé : *1* — cuve cylindrique ; *2* — grille ; *3* — trémie ; *4* — vis sans fin ; *5* — dispositif empêchant la scorification

Ce système de gazéification présente cependant lui aussi un certain nombre de défauts : le gaz obtenu est chargé de poussière, de sorte que pour le dépoussiérer il nécessitera une installation spéciale, en outre, la consommation du combustible y est plus élevée qu'avec les gazogènes à lit filtrant et les cendres contiennent plus de carbone.

La gazéification du combustible pulvérisé augmente la surface de contact entre les phases en présence et diminue la résistance de diffusion à la limite des phases solide et gazeuse. Dans ce cas le processus de la gazéification se faisant au sein même du courant gazeux, le combustible peut être insufflé soit à l'intérieur du gazogène en même temps que le courant gazeux vapeur d'eau + oxygène, soit à l'intérieur d'une chambre de gazéification spéciale dans laquelle le carbone du combustible réagit avec l'oxygène et la vapeur d'eau. Les gazogènes de combustible pulvérisé se distinguent des gazogènes ordinaires par l'intensité de leur réaction. Cependant leur principal défaut est que le mélange gazeux obtenu contient une quantité importante de poussière.

La gazéification souterraine consiste à brûler le charbon en place, sans l'amener à la surface.

L'idée première de la gazéification souterraine fut émise par Mendéléev en 1888.

Le principal intérêt de ce procédé réside dans le fait qu'il exclut le pénible travail du mineur et permet d'utiliser des charbons pauvres ou des charbons riches mais formant des gisements de faible importance rendant leur exploitation par puits non économique.

Ce procédé fut, pour la première fois, mis en pratique en Union Soviétique. Il consiste à creuser des trous de forage *2* (fig. 142) jusqu'au niveau de la couche de charbon *1* et d'y envoyer à l'intérieur de quelques uns d'entre eux de l'air sous pression ; par les autres trous de forage on recueille le gaz formé. Pour que le processus de la gazéification ait lieu il est indispensable que les trous de soufflage d'air et les trous de récupération des gaz communiquent entre eux par une galerie transversale dite galerie ignée *3*. La formation de cette galerie se fait par le procédé de la filtration ignée du lit de charbon. Ce procédé est basé sur la faculté croissante qu'a le charbon de laisser filtrer à travers sa masse les gaz à mesure que sa température s'élève. Par conséquent, si par un trou de forage on injecte de l'air et en même temps on y introduit une source de combustion, le charbon s'enflamme et les gaz formés filtrent à travers la couche de charbon vers le trou de récupération et ainsi il s'établira une galerie dite ignée qui s'élargira peu à peu. La gazéification est entamée déjà au cours de la réunion des trous de forage et se poursuit ensuite dans la galerie ignée ; cette dernière s'élargit alors. Cependant cet élargissement ne deviendra jamais très grand car les roches se trouvant au-dessus du lit de charbon, à mesure que ce dernier se consumme, s'écroulent périodiquement et bouchent en partie la galerie. Toutes les réactions chimiques que nous avons constatées dans les gazogènes se répètent dans la galerie entre l'oxygène de l'air et le carbone du combustible. On obtient ainsi un gaz avec une chaleur de combustion de 3 800 kJ/nm³.

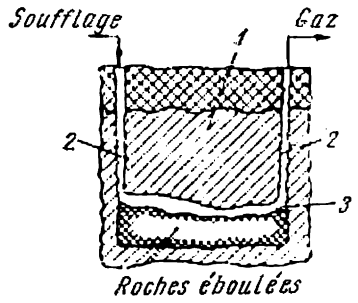


Fig. 142. Schéma de la gazéification souterraine : *1* — couche de charbon ; *2* — trous de forage ; *3* — galerie ignée

L'installation de gazéification souterraine comprend, à la surface, en plus des services d'entretien, un service de ventilation injectant l'air sous pression vers la masse en combustion, une installation de refroidissement et d'épuration du gaz sortant, etc... L'ensemble du gazogène souterrain et des services de surface annexes porte le nom de station de gazéification souterraine du charbon. Remarquons aussi que dans le procédé de la gazéification souterraine il faut tenir compte, du point de vue exploitation de l'épaisseur des couches de charbon, ainsi que de la nature géologique des roches adjacentes.

5. Traitement des combustibles liquides (pétrole et dérivés)

Le pétrole et ses dérivés liquides constituent les principaux carburants liquides.

Le raffinage du pétrole fut connu depuis fort longtemps. Déjà avant 1885 il existait des raffineries de pétrole où l'on extrait du pétrole lampant pour l'éclairage, tandis que tout le reste était utilisé uniquement comme combustible pour le chauffage des chaudières. Avec l'apparition de l'automobile, puis, vers le début de notre siècle, de l'aviation, les besoins en essence se firent de plus en plus impérieux, à cela il fallut encore ajouter les progrès énormes de l'industrie chimique qui exigeait de nouvelles sources de matières premières. Ainsi le pétrole devint la principale source des matières premières. Plus tard on assista à la naissance d'une nouvelle industrie, l'industrie chimique de synthèse des produits du pétrole caractérisée par un traitement très poussé du pétrole et de ses dérivés gazeux qui fournissent non seulement des carburants divers et des produits de graissage, mais aussi des matières premières pour la fabrication des plastiques, des fibres et du caoutchouc synthétiques, des détergeants, etc... Pour pouvoir soumettre le pétrole à un raffinage très poussé il a fallu tout d'abord étudier à fond la composition et les propriétés du pétrole, celles des hydrocarbures qui se forment au cours de son raffinage, le mode de transformation des hydrocarbures en présence de catalyseurs, etc...

a) Composition et propriétés du pétrole et dérivés

Composition du pétrole. Le pétrole est un mélange complexe constitué principalement d'hydrocarbures (renfermant au total de 80 à 85 % de carbone et de 10 à 14 % d'hydrogène), d'une fraction constituée de substances autres que les hydrocarbures et enfin d'impuretés minérales.

Les hydrocarbures du pétrole appartiennent à plusieurs groupes d'hydrocarbures: paraffines (alcanes), naphtènes (cyclanes) et aromatiques. En règle général les hydrocarbures non saturés (oléfines) ne sont pas représentés dans le pétrole, par contre ils peuvent se rencontrer dans ses dérivés.

Les hydrocarbures paraffiniques gazeux (de CH_4 à C_4H_{10} compris) se trouvent dans le pétrole à l'état dissous et, au moment où le pétrole extrait des profondeurs arrive à la surface sa pression diminue et les hydrocarbures gazeux se dégagent constituant ce que l'on appelle gaz libres.

Les hydrocarbures paraffiniques liquides (de C_5H_{12} à $C_{15}H_{32}$ compris) constituent la principale masse du pétrole liquide et des fractions liquides au moment de son raffinage.

Les hydrocarbures paraffiniques solides (de C_{16} H_{34} et au-delà) se trouvent dissous dans le pétrole et peuvent en être extraits.

Les hydrocarbures naphténiques sont surtout représentés par les dérivés du cyclopentane et du cyclohexane.

Les hydrocarbures aromatiques ne sont guère abondants dans le pétrole, la majeure partie étant constituée par le benzène et ses homologues toluène, xylène.

Les pétroles appartiennent à plusieurs classes suivant la prédominance de l'un des groupes de leurs hydrocarbures; on distinguera donc 1) pétroles paraffinés, 2) pétroles naphténo-paraffinés, 3) pétroles naphténo-aromatiques et 4) pétroles paraffino-naphténo-aromatiques.

La fraction non hydrocarburée du pétrole est constituée de composés organiques sulfurés, oxygénés et azotés.

Selon la teneur en soufre, on distinguera les pétroles peu sulfurés et les pétroles riches en soufre.

Les goudrons, les asphaltes et les acides naphténiques constituent les composés oxygénés du pétrole. Les goudrons et les asphaltes sont des produits à poids moléculaire élevé, ils colorent le pétrole en teintes sombres, ils sont chimiquement instables et sous l'action de chaleur sont facilement décomposés et cokéfiés. Les acides naphténiques sont extraits du pétrole par soude caustique avec formation de sels sodiques qui sont de bons émulsifiants.

Quant aux produits azotés ils appartiennent au groupe des pyridines, des quinoléines et des amines. La teneur totale de l'oxygène et de l'azote dans le pétrole varie entre 0,5 et 1,7 %.

Parmi les impuretés minérales contenues dans le pétrole signalons les impuretés mécaniques, l'eau, les sels minéraux, les cendres. Les impuretés mécaniques sont constituées de particules solides de sable, d'argile qui proviennent des profondeurs du sol au moment où l'on extrait le pétrole. L'eau se trouve dans le pétrole sous deux formes différentes, l'une, à l'état libre, se séparant facilement du pétrole par décantation, et l'autre, à l'état d'émulsion stable qui ne pourra être séparée du pétrole que par des procédés spéciaux. Les sels minéraux, tels que le chlorure de calcium et de magnésium, se trouvent à l'état de dissolution dans l'eau libre du pétrole.

La teneur des cendres est extrêmement faible et ne se chiffre que par des centièmes ou même des millièmes de pour-cent et sont constituées de sodium, de calcium, de magnésium, de fer, etc... En somme, la teneur totale des impuretés minérales ne s'élève guère à plus de 0,1-0,27 %.

Le fractionnement du pétrole est basé sur la différence de température d'ébullition de ses différentes fractions.

D'après les différentes densités d'une fraction ayant le même point d'ébullition on distinguera les pétroles légers et les pétroles lourds.

Les propriétés du pétrole dépendent de sa composition. D'une façon générale le pétrole est un liquide visqueux, opalescent, de couleur allant du jaune clair au brun foncé. Sa densité varie de 0,83 à 0,97; sa température de solidification s'échelonne depuis +11 °C (pétrole à haute teneur des paraffines) jusqu'à une tempéra-

ture inférieure à — 20 °C (pétroles exempts de paraffines) ; chaleur de combustion varie de 39 778,5 à 43 963,5 kJ/kg.

A partir du pétrole brut l'on extrait un grand nombre de produits : 1) carburants liquides et gazeux, 2) pétroles lampants, 3) solvants, 4) lubrifiants, 5) lubrifiants solides, 6) mélanges d'hydrocarbures solides et semi-solides tels que paraffine, cérésine, vaseline, etc... 7) bitume de pétrole et poix, 8) acides de pétrole et leurs dérivés : savons de naphte, acides sulfonés, acides gras, etc... 9) hydrocarbures purs : éthylène, propylène, méthane, benzène, toluène, xylène, etc... constituant des matières premières pour l'industrie chimique.

Parmi les produits retirés du pétrole les plus importants sont les carburants liquides et gazeux, les lubrifiants et, depuis quelque temps, certains hydrocarbures purs.

Les carburants liquides sont classés d'après leur usage ; on distinguera : 1) essence, 2) carburant pour tracteurs, 3) carburant de diesel, 4) mazout, 5) carburant de propulsion.

L'essence est utilisée pour les moteurs à explosion (aviation, automobile, motors, etc...) et doit satisfaire à un certain nombre de conditions : correspondre à la composition des fractions bien déterminée, avoir une pression déterminée des vapeurs saturées, être antidétonante, avoir une composition chimique constante et bien définie, ne pas être corrosive.

La composition des fractions déterminée est caractérisée par la température du début et de la fin d'ébullition de chacune des fractions constituant le dit mélange obtenu par distillation de l'essence dans l'intervalle de températures 25-200 °C. La pression des vapeurs saturées ne devra pas être supérieure à une certaine limite donnée.

Le pouvoir antidétonant est un facteur important pour la qualité de l'essence. En effet, le mélange qui est injecté à l'intérieur du cylindre d'un moteur à explosion est constitué de vapeurs d'essence et d'air qui seront compressés par le piston et enflammés par l'étincelle provenant de la bougie. Les gaz formés par la combustion du mélange déplacent le piston. Plus la compression dans le cylindre est grande plus le rendement du moteur sera élevé. Or, le degré de compression est limité par le type de combustion du mélange gazeux dans le cylindre. Le déplacement de la flamme formée sous l'effet de l'étincelle de la bougie à travers le cylindre se fait avec une vitesse variable. Dans le cas d'une combustion normale, cette vitesse est 10-15 m/s, alors que dans d'autres circonstances la compression est telle qu'il se produit une détonation, et la vitesse de déplacement de la flamme atteint 1500-2500 m/s. La détonation détermine un bruit dans le cylindre, une surchauffe, une fumée noire sortant du tuyau d'échappement, la consommation du carburant augmente, la puissance du moteur diminue, tandis que son usure augmente.

La détonation d'une essence dépend de son indice d'octane. Celui-ci est déterminé en utilisant un moteur standard spécial à compression variable. On cherche quel est le mélange d'isooctane

(2,2,4-triméthylpentane) et de n-heptane qui donne la même intensité de détonation pour la même compression dans le cylindre que le carburant étudié. En donnant à l'isooctane, qui est peu détonant, un indice d'octane égal à 100, le n-heptane, au contraire, étant très détonant, aura un indice d'octane 0. L'indice d'octane est le pourcentage en isooctane de l'essence donnée par rapport à un mélange standard détonant pour la même compression dans le cylindre. Si, par exemple, le pouvoir antidétonant de l'essence donnée est le même que celui du mélange constitué de 80 % d'isooctane et de 20% de n-heptane, on dira que l'indice d'octane pour cette essence est 80. Les essences dont le pouvoir antidétonant est supérieur à celui de l'isooctane, auront un indice d'octane supérieur à 100.

Les essences d'automobiles ont l'indice d'octane voisin de 76, tandis que les essences d'aviation, à piston, ont l'indice d'octane supérieur à 100, par exemple, voisin de 130.

L'indice d'octane dépend de la composition du carburant: il est augmenté par addition d'isoparaffine ou d'aromatiques. L'un des moyens d'accroissement du pouvoir antidétonant des essences, c'est-à-dire, l'obtention des carburants à haut indice d'octane est l'isomérisation et l'aromatisation des hydrocarbures qu'elles renferment.

On peut préparer aussi des carburants à indice d'octane élevé à partir de mélanges d'essences brutes obtenues par distillation directe ou cracking du pétrole en y incorporant des composés à indice d'octane élevé tels que isooctane, isopentane, ethylbenzène, isopropylbenzène, etc... Pour relever encore l'indice d'octane on ajoute aux carburants des substances antidétonantes dont le plus employé est le tétraéthyle de plomb $Pb(C_2H_5)_4$ en mélange avec du bromure d'éthyle et du monochlorure de naphtalène (liqueur éthylique). C'est ainsi qu'en ajoutant 4 ml de cette liqueur par 1 kg d'essence on relève son indice d'octane depuis 70 jusqu'à 89. La liqueur éthylique ainsi que l'essence plombée étant très toxique, il est indispensable de la manipuler avec beaucoup de précaution.

La stabilité chimique des essences est caractérisée par leur tendance à former des goudrons, à modifier leur composition chimique pendant le stockage et le fonctionnement même des moteurs à explosion.

Cette stabilité dépend de la composition du carburant et diminue par la présence dans celui-ci d'oléfines et de dioléfines.

Le pouvoir corrosif des essences est plus marqué lorsqu'elles contiennent du soufre et que son acidité est plus élevée.

Le carburant pour tracteurs est défini à peu près par les mêmes caractéristiques que l'essence auto; son indice d'octane ne doit pas être inférieur à 40.

Pour le moteur diesel on peut employer toute une gamme de carburants (pétrole lampant, huile à gaz, distillat solaire) susceptibles d'être utilisés dans les moteurs à explosion dont l'allumage est provoqué spontanément sous l'effet de la compression. La composition fraction-

naire du carburant de diesel doit être telle qu'il y est une fraction serrée bouillant en moyenne dans les limites comprises entre 200 et 350 °C. L'indice de cétane caractérise la propriété du carburant de s'enflammer dans le cylindre moteur : plus cet indice est élevé, meilleur sera le carburant. L'indice de cétane se détermine en comparant la combustion d'un carburant diesel constitué par un mélange étalon de cétane ($C_{16}H_{34}$) dont l'indice de cétane est pris égal à 100, avec un mélange constitué de α-méthylnaphtalène ($C_{10}H_7CH_3$), dont l'indice de cétane est pris égale à 0.

Les chaudières industrielles sont chauffées par du mazout et par d'autres résidus lourds. En effet, dans le cas où le mazout n'est pas utilisé pour la préparation d'huiles de graissage, de l'essence ou d'autres carburants, on l'emploie pour le ravitaillement des locomotives, des navires, des centrales thermiques, des chaudières industrielles.

Le carburant pour les moteurs à réaction est constitué par la fraction de distillation des kérosènes destinés pour les moteurs à réaction aérothermique.

Etant donné la grande vitesse des avions à réaction volant à très haute altitude le carburant doit satisfaire à un certain nombre de conditions : avoir par unité de volume un pouvoir calorifique élevé, une densité comprise entre 0,75 et 0,85, une combustion rapide et totale, une température de solidification non supérieure à —60 °C, être stable pendant le stockage.

Les carburants gazeux sont représentés par les gaz recueillis au moment de l'extraction du pétrole ou gaz libres, et ceux obtenus au cours du raffinage des pétroles et dérivés. Leurs caractéristiques, leur préparation et leurs usages seront examinés dans le paragraphe 6.

Les huiles de graissage peuvent être classées suivant leur usage, on distinguera donc : 1) huiles industrielles : huiles à broches et de machine, 2) huiles pour les moteurs à explosion : auto, tracteur, aviation, etc... 3) huiles pour transmission, 4) huiles de turbine, 5) huiles pour compresseur, 6) huiles pour les machines à vapeur : huile pour cylindres, 7) huiles spéciales.

Les huiles sont caractérisées par leur pouvoir lubrifiant, leur viscosité, leur point de solidification et d'inflammation, leur densité, leur teneur en eau, leur acidité, leur faculté de cokéfaction, leur teneur en cendres, leur stabilité chimique.

b) Traitement préliminaire des pétroles

Ce traitement consiste à éliminer des pétroles qui viennent d'être extraits les gaz dissous, les sels minéraux, l'eau et les impuretés mécaniques : sable et argile.

Le pétrole est débarrassé des impuretés soit sur le lieu même de son extraction, soit dans les usines de raffinage.

L'élimination des gaz se fait dans des appareils spéciaux par détente directe et réduction de sa vitesse de déplacement. Au cours de l'élimination des gaz libres, il y aura souvent également

départ de mélanges extrêmement légers d'hydrocarbures, appelés gaz de pétrole. Ces gaz seront séparés ultérieurement de l'ensemble des gaz dissous par absorption soit par des huiles solaires, soit par du charbon actif.

Les sels minéraux seront éliminés par l e s s i v a g e qui consiste à laver plusieurs fois le pétrole par de l'eau tiède pour dissoudre les sels. Les émulsions obtenues au cours de ce lavage seront ensuite séparées pendant l'opération de deshydratation.

L a d é s h y d r a t a t i o n est obtenue par une décantation prolongée au cours de laquelle on aura non seulement une séparation de l'eau, mais également un dépôt de particules solides. Etant donné que l'eau forme avec le pétrole des émulsions particulièrement stables, la séparation totale de l'eau ne pourra être obtenue qu'en détruisant l'émulsion par addition dans le pétrole chauffé de substances désémulsifiantes (sels sodiques de l'acide naphténique).

Un procédé particulièrement efficace de déshydratation des pétroles est celui par action du courant électrique de 30 000 à 40 000 V sur du pétrole chauffé en couche mince ; l'émulsion est détruite, les fines gouttelettes d'eau formées se rassemblent et l'eau se séparera ensuite par décantation ordinaire.

c) Procédés de fractionnement et appareillage

Les procédés de traitement du pétrole et de dérivés se divisent en deux groupes, à savoir : p r o c é d é s p h y s i q u e s et p r o c é d é s c h i m i q u e s.

L e s p r o c é d é s p h y s i q u e s consistent à obtenir à partir du pétrole ou de ses dérivés des hydrocarbures purs ou plus souvent leurs mélanges en utilisant la différence de leurs propriétés physiques : point d'ébullition, cristallisation, solubilité, etc... Parmi ces procédés le plus utilisé est celui basé sur la différence de la température d'ébullition des fractions de pétrole ou de dérivés, dit fractionnement direct.

L e s p r o c é d é s c h i m i q u e s consistent à traiter le pétrole ou dérivés par l'action de la chaleur, de la pression, de catalyseur ; au cours de ce traitement les hydrocarbures contenus dans le pétrole subissent de très profondes modifications. Parmi ces procédés les plus utilisés sont les différents modes de cracking.

Appareillage. Les procédés physiques ou chimiques de traitement du pétrole ou de ses dérivés comprennent deux phases principales : 1) réchauffage du pétrole jusqu'à température élevée et 2) séparation des produits du chauffage. Certains procédés chimiques utilisent aussi des réactions en présence de catalyseur.

Le pétrole ou ses dérivés sont réchauffés dans des fours tubulaires (fig. 38). La chaleur vers les produits à chauffer est émise par convexion à travers les parois des tubes par les gaz chauds qui y circulent, ainsi que par radiation à partir de la flamme du combustible, des gaz chauds et de la voûte du four... Plus des deux tiers de la chaleur sont

émises par radiation à partir des gaz de combustion, malgré que la surface de transmission de la chaleur des tubes placés à l'intérieur de la chambre de convexion soit nettement supérieure à celle des tubes situés sous la voûte. C'est pourquoi les fours tubulaires actuels sont construits d'une façon telle que les parties émettant la chaleur par convexion sont assez limitées ou simplement supprimées.

La séparation des différents produits du pétrole se fait généralement par rectification dans des colonnes de rectification. Les plus utilisées sont les colonnes à barbotage. Ces colonnes se présentent comme des éléments indépendants superposés avec sortie des produits de la séparation situées au niveau de la phase liquide (fig. 143). Avant d'entrer dans la colonne le pétrole brut passe tout d'abord dans un réservoir (non indiqué sur la fig. 143) dans lequel il est réchauffé par de la vapeur d'eau. On obtient ainsi des vapeurs de fractions bouillant à basse température qui retournent dans la colonne et un produit liquide ou distillat.

Les colonnes de réctification travaillent sous différentes pressions : soit sous pression élevée, soit sous pression atmosphérique, soit encore sous vide.

Le traitement des pétroles par réaction catalytique se fait dans des appareils de contact de différents types.

D'une façon générale, dans les réactions catalytiques, le catalyseur perd très rapidement son activité, ceci nécessitera donc de munir les appareils catalytiques de dispositifs de régénération. Les installations de contact et de régénération fonctionnent suivant différents procédés : par catalyseur en lit filtrant, par lit fluidisé, par catalyseur en mouvement (chapitre VIII).

En plus des appareils de base que nous venons de signaler les installations comportent également des échangeurs de chaleur, des condenseurs, des tanks de stockage, etc...

d) Procédés physiques de traitement des pétroles (fractionnement direct)

Le fractionnement des pétroles bruts par rectification est basé sur la différence du point d'ébullition de ses différentes fractions ; on obtient un certain nombre de fractions ou distillats (tableau 20).

Tableau 20

Fractions (distillats) du pétrole

Fraction	Température de fractionnement, °C	Rendement par rapport au poids du pétrole brut *, en %
1. Essence	jusqu'à 170	14,5
2. Ligroïne	160-200	7,5
3. Pétrole lampant	200-300	18,0
4. Huile solaire	300-350	5,0
5. Résidu : mazout	—	55,0

* Le rendement est donné pour des pétroles paraffinés.

Chacune des fractions obtenues par une première rectification peut ensuite être encore fractionnée en des fractions ayant une température d'ébullition comprise entre des limites de plus en plus étroites. Le fractionnement du pétrole s'effectue sous pression atmosphérique. Le résidu de la rectification, le mazout, peut, à son tour, être soumis à un fractionnement. Etant donné que sous l'influence de hautes températures, les hydrocarbures, constituant le mazout, peuvent se décomposer, le fractionnement sera mené sous une pression réduite et l'on obtient les fractions suivantes:

Tableau 21

Fractions (distillats) du mazout

Fraction	Température de fractionnement, °C *	Rendement par rapport en poids du pétrole brut, en %
1. Huile solaire	230-250	10-12
2. Huile de machine	260-305	5
3. Huile pour cylindres légère	315-325	3
4. Huile pour cylindres lourde	350-370	7
5. Résidus: goudron	—	27-30

* La température de distillation correspond à une pression résiduelle de 60-80 de mm Hg.

Après traitement des différentes fractions du mazout on obtient des huiles de graissage.

Le fractionnement du pétrole et du mazout se fait aujourd'hui dans des appareils tubulaires qui seront le siège des opérations successives suivantes: 1) réchauffage préalable des produits bruts entrant dans l'appareil dans des échangeurs de chaleur aux dépens des produits de la rectification (chaleur de récupération), 2) chauffage des produits à rectifier dans les fours tubulaires, 3) élimination des vapeurs formées et leur rectification dans des colonnes de rectification, 4) condensation et refroidissement des produits du fractionnement dans des réfrigérateurs qui peuvent servir à la fois à réchauffer les produits bruts entrant dans l'appareil. Les installations de fractionnement du pétrole peuvent être soit du type direct, soit du type en deux temps. Dans les installations directes, fonctionnant sous pression atmosphérique, on obtient les fractions depuis celles de l'essence jusqu'à celles ayant un point d'ébullition élevé. Dans les installations à deux temps le pétrole est d'abord fractionné par un premier fractionnement sous pression atmosphérique et donne de l'essence, de la ligroïne, du pétrole lampant, de l'huile solaire et du mazout, et ensuite, par fractionnement du mazout sous vide, on obtient la série des huiles de graissage. L'installation à deux temps est dite installation mixte fonctionnant à la fois sous pression atmosphérique et sous vide. Le schéma de principe d'une telle installation est donné sur la figure 143.

A l'aide d'une pompe le pétrole est tout d'abord envoyé à travers les échangeurs de chaleur *1* où il est réchauffé aux dépens des produits du fractionnement jusqu'à une température voisine de 170-175 °C et passe ensuite dans les tubes du premier four tubulaire *2*. A l'inté-

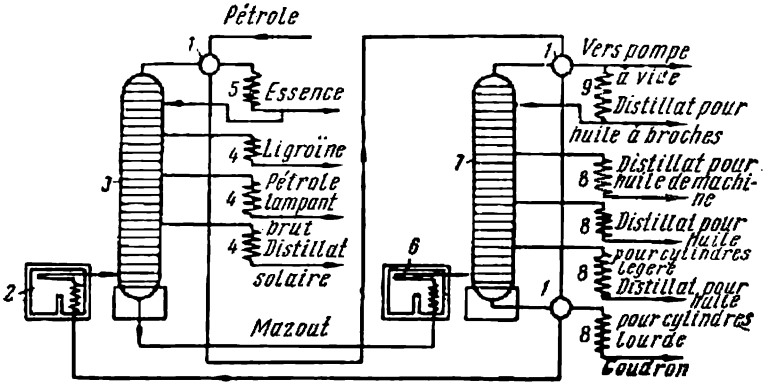


Fig. 143. Schéma de fractionnement du pétrole par le procédé mixte: *1* — échangeurs de chaleur; *2, 6* — fours tubulaires; *3, 7* — colonne de rectification à barbotage; *4, 8* — réfrigérateurs; *5, 9* — condenseurs

rieur des tubes le pétrole se trouve en légère surpression créée sous l'effet du pompage. A la sortie du four, à une température de 300-350 °C et à l'état d'un mélange liquide + vapeur, le pétrole est envoyé au bas de la colonne de rectification *3*, à l'intérieur de laquelle il se forme une dépression, les fractions volatiles se séparent du résidu liquide, le mazout. Les vapeurs se rectifient à mesure qu'elles s'élèvent dans la colonne. Tout le long de celle-ci, à divers niveaux, les fractions sont retirées et condensées sous forme de distillats qui seront ultérieurement rectifiés sur des colonnes spéciales (non indiquées sur le schéma) et refroidis sur des réfrigérateurs à eau *4*. A la partie supérieure de la colonne on recueille des vapeurs d'essence qui sont refroidies d'abord dans les échangeurs de chaleur *1*, puis dans le condenseur *5* ; on obtient ainsi de l'essence liquide. Une partie de cette essence retourne dans la partie supérieure de la colonne sous forme de pluie. Le mazout recueilli au bas de la colonne *3* est envoyé dans le deuxième four tubulaire *6* où il est réchauffé jusqu'à 400-420 °C et passe dans la colonne *7* fonctionnant sous vide. Dans le bas de la colonne *7* le goudron se sépare des corps volatils qui sont soumis à une rectification sous vide au fur et à mesure de leur montée dans la colonne. Le goudron retiré au bas de la tour est refroidi d'abord dans l'échangeur de chaleur *1* par le pétrole brut arrivant pour le traitement et ensuite comme tous les autres produits sur les réfrigérateurs à eau *8* ; les vapeurs de la fraction d'huile à broches sont condensées dans le conden-

seur *9*. Une partie de ces vapeurs condensées retourne dans la partie supérieure de la colonne sous forme de pluie. Par fractionnement direct du pétrole et selon sa composition le rendement en essence variera de 3 à 15 %.

Les essences de la distillation directe sont constituées essentiellement d'hydrocarbures paraffiniques et naphténiques, à l'exception de celles extraites des pétroles à teneur élevée en hydrocarbures aromatiques. L'indice d'octane des essences varie de 50 à 78. En y incorporant de la liqueur éthylique on peut le relever jusqu'à 87-95.

En faisant varier les modes de traitement du pétrole et dérivés on arrive à obtenir toute une gamme de produits divers.

e) Traitement du pétrole et dérivés par des procédés chimiques à températures élevées

Les procédés chimiques de traitement du pétrole et dérivés à hautes températures font partie des procédés dits par destruction de la molécule, en effet, sous l'effet de températures élevées il se produit des modifications plus ou moins profondes de la structure des molécules du pétrole. Ces procédés sont connus sous le nom de « cracking ».

Ce terme de « cracking » vient du verbe anglais *to crack* qui signifie briser, dégrader. Par conséquent, sous le terme de cracking on désignera la destruction de la molécule du pétrole en fragments plus petits. Toutefois, au cours du cracking à côté de la destruction de la molécule il se produit également des réactions de synthèse secondaires donnant naissance à des produits à molécules plus volumineuses.

Les réactions qui se produisent au cours du cracking peuvent être classées en plusieurs groupes: 1) réactions de dissociation des molécules avec rupture de la liaison C—C, 2) réactions de déshydrogénation avec rupture de la liaison C—H, 3) isomérisation et 4) réactions de synthèse (polymérisation, cyclisation, condensation).

Les réactions des deux premiers groupes sont endothermiques donnant la dégradation ou cracking des hydrocarbures; ils sont en général des réactions primaires. Les réactions des autres groupes sont exothermiques et secondaires; elles se font à partir des produits obtenus au cours des réactions primaires.

L'énergie d'activation de la liaison C—C est pour les hydrocarbures paraffiniques en moyenne de 297 277 J/mol, tandis que celle de la liaison C—H est de 385 204 J/mol; par conséquent, la liaison C—H étant plus solide que la liaison C—C, au cours du cracking des hydrocarbures paraffiniques on aura prédominance de réactions à rupture de liaison C—C. Ce que l'on exprime d'une façon générale par la formation de deux nouveaux hydrocarbures:

$$C_nH_{2n+2} \rightleftarrows C_mH_{m+2} + C_{m'}H_{2m'} - Q$$

dont l'un sera saturé et l'autre non saturé (dans l'équation ci-dessus $m + m' = n$) ; en somme la réaction se fait par une réaction en chaîne.

Aux extrémités de la chaîne de la molécule la liaison C—C est plus solide qu'au milieu, par suite la rupture de la liaison se fera de préférence au milieu de la chaîne avec formation de deux radicaux. Au moment de leur formation il peut y avoir échange d'atomes d'hydrogène entre les radicaux qui donnent alors naissance à 2 molécules d'hydrocarbure l'une saturée et l'autre non saturée.

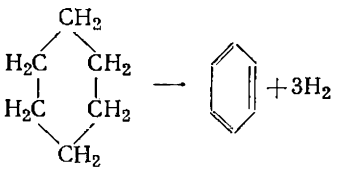
Si, en supposant, que les radicaux n'aient pas eu le temps de faire l'échange de leur hydrogène, les gros radicaux se décomposent aussitôt, donnant des molécules d'hydrocarbures non saturés et un radical plus simple, et ainsi de suite jusqu'à formation de radicaux stables tels que radicaux de méthyle ou d'éthyle.

Un radical simple entrant en contact avec une molécule d'un hydrocarbure initial se transforme en une molécule d'hydrocarbure saturé, tandis que la molécule de l'hydrocarbure initial se transforme en un radical complexe et ainsi de suite. On se trouvera ainsi en présence d'une réaction en chaîne qui donnera finalement des hydrocarbures saturés et non saturés, par exemple :

$$CH_3—CH_2—CH_2—CH_3 + R \longrightarrow RH + CH_3—CH_2—\underset{|}{CH_2}—CH_2 \longrightarrow$$

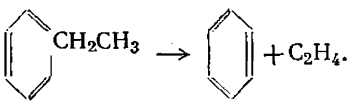
$$\longrightarrow RH + CH_2=CH_2 + C_2H_5, \text{ etc} \ldots$$

Les hydrocarbures naphténiques sont déshydrogénés avec formation d'hydrocarbures aromatiques, c'est ainsi que par déshydrogénation du cyclohexane on obtient du benzène :



dont une certaine partie s'isomérise.

Les hydrocarbures aromatiques peuvent se dégrader par rupture de la liaison C—C et séparation de la chaîne latérale avec formation d'hydrocarbures simples et d'hydrocarbures non saturés ; par exemple, l'éthylbenzène selon la réaction :



En outre, il peut y avoir condensation des hydrocarbures aromatiques qui constituent la réaction de base pour le processus de la cokéfaction.

Les hydrocarbures non saturés formés au cours du cracking réagissent par condensation et cyclisation aussi bien entre eux qu'avec les

produits bruts pour former des hydrocarbures aromatiques et d'autres hydrocarbures complexes.

La modification de la plupart des hydrocarbures naphténiques, aromatiques ou non saturés se fait comme celle des hydrocarbures saturés, par réaction en chaîne.

A l'heure actuelle, le traitement du pétrole et dérivés se fait suivant deux types de réactions par destruction de la molécule: par cracking et par reforming. Le reforming est une variété du cracking qui diffère de ce dernier par la nature de la matière première.

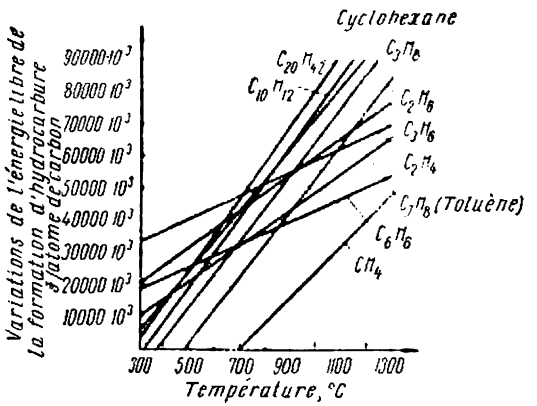


Fig. 144. Variation de l'énergie libre de la formation des hydrocarbures en fonction de la température

En effet, pour le cracking on utilise les différentes fractions du pétrole depuis la ligroïne jusqu'au mazout. Et comme produits de cracking l'on obtient de l'essence des gaz et un résidu de cracking.

Tandis que pour le reforming l'on utilise les essences et les ligroïnes à bas indice d'octane et l'on retire alors des essences à indice d'octane élevé et des matières premières pour les réactions chimiques de synthèse.

Les procédés de cracking et de reforming menés à haute température en l'absence de catalyseur sont dits cracking thermique et reforming thermique; alors qu'en présence de catalyseur on aura cracking et reforming catalytiques.

Le cracking thermique se fait à la température de 450-650 °C et sous une pression qui peut atteindre 70 atm.

Au cours du cracking d'un mélange d'hydrocarbures de différents groupes, l'on observe un certain ordre de succession ou séléction dans le cracking.

Les principaux facteurs intervenant dans le cracking sont: température, pression et durée de séjour des hydrocarbures dans la zone de réaction.

Les réactions thermodynamiques sont favorisées par la température. Sur la figure 144 nous avons représenté les variations de l'énergie libre de formation de quelques hydrocarbures en fonction de la température, dans l'intervalle entre 300 et 1200 °K, rapportées à un atome de carbone. Ces données permettent de prévoir la stabilité relative des différents hydrocarbures. D'après les courbes de la figure 144,

nous voyons que, du point de vue thermodynamique la tendance générale qu'ont les hydrocarbures à se décomposer à une température donnée diminue lorsqu'on passe des courbes supérieures vers celles inférieures; en effet, à ce moment la valeur de l'énergie libre de formation des différents hydrocarbures diminue. A mesure que la température s'élève la stabilité des hydrocarbures diminue. D'après ce graphique nous voyons que pour n'importe quelle température le méthane sera toujours plus stable que les autres composés; alors que la stabilité thermique des hydrocarbures paraffiniques diminue lorsqu'on passe à leurs homologues supérieurs. Par conséquent, au cours du chauffage, les hydrocarbures à longue chaîne se fragmenteront les premiers. A mesure que la température s'élève le point où se fera la rupture de la chaîne se déplacera vers une des extrémités de la chaîne; il y aura formation d'hydrocarbures de plus en plus stables à chaîne de plus en plus courte jusqu'à ce que l'on ait obtenu du méthane. Cependant à température supérieure à 820 °K, le méthane, lui aussi, commence à se décomposer en carbone et hydrogène.

Les hydrocarbures du groupe du méthane et du celui du naphtène sont plus stables à température basse (inférieure à 500 °K); tandis que les hydrocarbures aromatiques et les oléfines le sont à température élevée.

La vitesse avec laquelle se font les réactions de cracking dépend aussi de la température du processus. En élevant la température la vitesse augmente en de fortes proportions. Lorsque les produits sont encore peu décomposés et les réactions secondaires sont à peine ébauchées, la vitesse du cracking sera fonction de la température, selon l'équation d'Arrhénius (chapitre IV). Par suite, la vitesse de transformation des divers groupes d'hydrocarbures se fera dans l'ordre suivant: paraffines, naphtènes, aromatiques.

Par conséquent, à mesure que la température s'élève, la quantité des produits volatils par rapport à la matière première augmente, ainsi que les produits aromatiques et les oléfines.

L'élévation de la température est toutefois limitée par le processus même; car, à une température pas trop élevée, les produits du cracking se transforment en coke.

Une élévation de la pression empêchera, d'une part, les réactions de décomposition réversibles se produisant avec augmentation de volume et, favorisera, d'autre part, les réactions secondaires de polymérisation et de condensation donnant des fractions plus lourdes. Par ailleurs, le point de rupture d'une chaîne est fonction de la pression, plus la pression sera élevée, plus le point de rupture se rapprochera du milieu de la chaîne; par contre, à mesure que la pression diminue, le point de rupture s'en éloignera.

Par conséquent, si l'on cherche à accroître le rendement des produits liquides, le fractionnement devra être mené à pression élevée; si, au contraire, on désire obtenir davantage des produits gazeux, le cracking devra se faire sous pression réduite.

Les réactions de cracking dépendront également de la durée de séjour des hydrocarbures dans la zone des températures élevées. Dans le cas où cette durée est prolongée, les produits des réactions primaires et secondaires peuvent se décomposer jusqu'au stade du carbone et de l'hydrogène. C'est pour éviter une telle décomposition que l'on limite habituellement le rendement du cracking à 50-70 %. Une fois que les produits du cracking primaires, par exemple, l'essence, et les produits résiduels lourds ont été séparés, on soumet la fraction intermédiaire ou fraction moyenne soit à une nouvelle opération de cracking séparée, soit qu'elle retourne dans la tour de fractionnement pour un nouveau cracking en mélange avec les produits bruts froids, on dit alors que le cracking se fait par recyclage.

On obtient donc pratiquement par cracking thermique de l'essence des gaz et un résidu.

Le cracking thermique se fait par deux procédés: soit avec un mélange de phases (appelé autrefois procédé en phase liquide), soit en phase gazeuse. Le premier procédé est mené à une température 350-500 °C et sous pression de 70 atm; le second est mené aussi bien à moyenne température qu'à haute température, ainsi que sous pression élevée ou pression réduite. Dans le cas de cracking en phases mélangées, les réactions de cracking se produisent aussi bien en phase liquide qu'en phase gazeuse; tandis que dans le cas de cracking en phase gazeuse, les réactions se produisent dans cette dernière.

D'une façon générale, le processus de cracking consiste tout d'abord à chauffer le produit brut dans des fours tubulaires jusqu'à une température à laquelle le cracking des hydrocarbures se fait suffisamment vite, et, ensuite, les produits du cracking sont séparés par fractionnement.

Sur la figure 145 nous donnons le schéma du cracking thermique du mazout par le procédé en phases mélangées avec cracking séparé des fractions lourdes et légères.

A l'aide de la pompe *1* le mazout est envoyé dans la colonne de rectification *2* qui reçoit par ailleurs les produits volatils obtenus par cracking. Au niveau des plateaux de la colonne, au contact des produits bruts avec les gaz, il y a condensation des fractions lourdes contenues dans les vapeurs et évaporation des fractions légères. De ce fait on recueille au bas de la colonne *2* la fraction lourde qui sera envoyée dans le four tubulaire *3*, tandis que les produits se trouvant dans la partie moyenne de la colonne et constituant la fraction plus légère, dite fraction moyenne, ira dans le four tubulaire *4* pour y subir le cracking. La température dans le four *3* est de 470-480 °C, dans le four *4* de 500-510° C; tandis que la pression dans les deux fours est 60—70 atm. Les produits formés dans les fours passent par la vanne *5* vers l'évaporateur *6* où les gaz seront séparés du résidu du cracking qui, lui, sera ensuite éliminé de l'évaporateur en passant à travers le réfrigérateur. De l'évaporateur *6* les vapeurs sont envoyées par le séparateur dans la colonne de rectification *2*. En haut de la colonne on recueille les va-

peurs d'essence qui seront d'abord condensées dans le condenseur *7* et ensuite séparées des vapeurs dans le séparateur *8*; une partie de l'essence liquide revient dans le haut de la colonne *2* sous forme de pluie.

Le rendement moyen des produits obtenus, par exemple, par cracking thermique du mazout, sera 30-35 % de l'essence, 10-15 % des produits gazeux, 50-55 % des résidus du cracking.

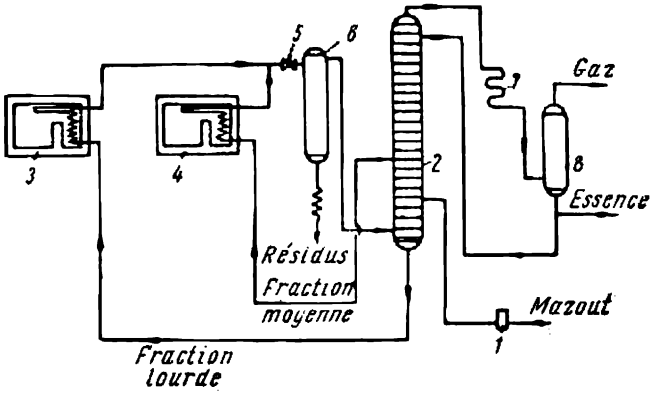


Fig. 145. Schéma du cracking du mazout: *1* — pompe; *2* — colonne de rectification à barbotage; *3, 4* — fours tubulaires; *5* — vanne; *6* — évaporateur; *7* — condenseur; *8* — séparateur

Les essences obtenues par cracking thermique, ayant dans leur composition une certaine quantité d'hydrocarbures aromatiques et d'hydrocarbures à chaîne ramifiée possèdent une propriété antidétonante supérieur à celui des essences issues du fractionnement direct; elles auront un indice d'octane voisin de 70. Par contre, la présence dans les essences de cracking d'hydrocarbures non saturés les rendent moins stables que les essences obtenues par fractionnement direct.

Les produits gazeux obtenus par le cracking thermique sont constitués par un mélange d'hydrocarbures saturés et non saturés: éthane, éthylène, propane, propylène, butane, butylène, pentane, etc.

Les résidus du cracking sont utilisés principalement pour le chauffage des chaudières.

La pyrolyse du groupe des kérosènes et d'autres dérivés du pétrole est un procédé de cracking en phase gazeuse à la température de 670-720 °C et sous pression atmosphérique.

Sous l'effet de hautes températures la pyrolyse déterminera des réactions de dégradation, de polymérisation et d'isomérisation des hydrocarbures contenus dans le produit brut et la formation d'une grande quantité de produits gazeux riches en éthylène et en d'autres hydrocarbures non saturés, ainsi qu'en hydrocarbures aromatiques.

Les produits gazeux et liquides issus de la pyrogénation constituent la matière première pour les réactions de synthèse des produits chimiques.

Le cracking catalytique, c'est-à-dire le cracking mené en présence d'un catalyseur, permettra d'obtenir 1) à partir des produits du pétrole lourds de hauts rendements en essence et en distillats, 2) les essences auront un indice d'octane élevé, 3) en plus de l'essence on aura également des rendements élevés en hydrocarbures gazeux légers en C_3 et en C_4, qui constituent la matière première pour la synthèse des produits organiques et 4) à partir des produits pétroliers sulfurés on pourra obtenir des essences à faible teneur en soufre.

Etant donné ses nombreux avantages le procédé par cracking catalytique est aujourd'hui largement utilisé pour le traitement du pétrole et dérivés par la méthode de destruction de la molécule. Il se fait généralement en phase gazeuse, à la température de 450-500 °C et sous pression de 0,6-1,0 atm.

Autrefois, on a utilisé comme catalyseur du chlorure d'aluminium qui donna de l'essence de haute qualité et des rendements jusqu'à 70 % ; cependant étant donné que la vitesse des réactions était relativement lente, que le catalyseur se détruisait au cours des réactions et que les appareils étaient à la longue attaqués par la corrosion, on fut obligé d'abandonner ce catalyseur.

Par contre, on a eu de bien meilleurs résultats avec l'alumosilicate, corps dur, très poreux, constitué essentiellement d'oxyde d'aluminium. Les alumosilicates peuvent être soit naturels, sous forme d'argile activée, soit de synthèse, dans ce dernier cas leur pouvoir catalytique est plus élevé, ils sont plus résistants aux chocs et aux hautes températures que les premiers.

L'effet du cracking catalytique sur les différents corps ne sera plus déterminé, comme dans le cas du cracking thermique, par la vitesse de transformation de ces corps, mais par la faculté qu'auront ces corps d'être adsorbés par la surface du catalyseur. Dans ce cas la suite des réactions des hydrocarbures se fera dans l'ordre suivant : hydrocarbures aromatiques, hydrocarbures non saturés, hydrocarbures naphténiques et enfin hydrocarbures paraffiniques.

Les hydrocarbures aromatiques possédant un pouvoir d'adsorption le plus élevé formeront les premiers sur la surface du catalyseur une couche d'adsorption et y subiront les modifications correspondantes. Ceux qui auront un noyau condensé formeront du coke tandis que les hydrocarbures alcoylés se disloqueront suivant la liaison C_3—C_4 avec formation d'hydrocarbures aromatiques simples et d'hydrocarbures non saturés.

Les hydrocarbures non saturés peuvent subir des réactions de substitution avec formation de composés saturés et non saturés qui forment sur le catalyseur un dépôt de coke. Du fait des modifications que subissent les hydrocarbures non saturés les essences obtenues par le cracking catalytique ne contiendront que peu d'oléfines.

Au cours du cracking les hydrocarbures naphténiques subissent des réactions avec ouverture du cycle, des réactions d'isomérisation, d'hydrogénation avec formation d'hydrocarbures aromatiques et de produits de condensation qui se déposent sur le catalyseur. Quant aux hydrocarbures paraffiniques ils seront disloqués en dernier lieu.

Ainsi le cracking catalytique est caractérisé par les réactions donnant naissance à des produits aromatiques, à des réactions d'isomérisation, à des corps gazeux et à du coke. Le coke se déposant à la surface du catalyseur constituera une couche isolante qui empêchera le contact des molécules des hydrocarbures avec le catalyseur, celui-ci perd donc son activité première. Pour renouveller son activité, il faudra recourir à sa régénération.

Cette opération consistera à soumettre le catalyseur à un chauffage énergique à l'aide d'air porté à une température de 550-600 °C de façon à calciner la couche de coke qui s'est déposée à sa surface, après quoi le catalyseur peut être réutilisé pour un nouveau cracking. Par conséquent, le cracking catalytique constituera une suite alternée d'opérations de cracking et de régénération du catalyseur.

Technologie du cracking. Les procédés de cracking catalytique diffèrent les uns des autres par l'état dans lequel se trouve le catalyseur. On distinguera donc trois types de catalyseur: 1) catalyseur à l'état de lit filtrant, immobile, 2) catalyseur à l'état « bouillant » ou lit fluidisé et 3) catalyseur en état de mouvement. La description des appareils de catalyse a été déjà donnée au chapitre VIII.

Dans le cas de catalyseur à couche filtrante la régénération s'effectuera dans l'appareil de contact même en interrompant momentanément le courant de matières à traiter et en y envoyant à la place un courant d'air afin de griller la couche de coke. Ce procédé se faisant par cycles alternatifs de travail et de régénération n'étant pas économique est remplacé aujourd'hui par catalyseur se trouvant soit à l'état de lit fluidisé, soit à l'état de mouvement. Dans ce cas les opérations de cracking et de régénération se font dans des appareils séparés: le cracking dans l'appareil de contact, la régénération dans un appareil spécial, appelé régénérateur qui d'ailleurs, ne diffère en rien de l'appareil de contact ordinaire. Au cours du cracking le catalyseur est en perpetuel mouvement de va et vient entre l'appareil de contact et le régénérateur.

Le cracking avec catalyseur à l'état de lit fluidisé est le plus utilisé dans l'industrie. La figure 146 représente le schéma de l'installation de cracking catalytique dans laquelle le réacteur et le régénérateur forment un seul et unique appareil: le réacteur *1* occupant la partie supérieure, tandis que le régénérateur *2* la partie inférieure. Réacteur et régénérateur communiquent entre eux par des conduits à catalyseur *3* et *4*. Après un séjour dans le four tubulaire *5* le courant de la matière première aspire depuis le tube *6* le catalyseur régénéré et tous les deux par le tuyau *4* arrivent sur la grille *7* du réacteur *1*. Une fois débarrassés des particules de cataly-

seur emportées par le courant d'air et qui seront retenues dans le cyclone *8*, les produits de cracking sont envoyés au fractionnement. Pour éliminer, d'une part, de la surface du catalyseur les hydrocarbures adsorbés et former, d'autre part, dans la partie inférieure du réacteur un voile de vapeur dont le rôle est d'empêcher les produits de cracking de pénétrer dans le régénérateur, dans la partie inférieure du réacteur on injecte de la vapeur d'eau. Le catalyseur après réaction est dirigé par la conduite *3* dans le régénérateur dans lequel, par-dessous la grille *9*, on insuffle un courant d'air destiné à griller le coke déposé. Les gaz de cheminée formés au cours de la combustion après leur épuration dans les cyclones *10* seront éliminés de l'appareil, tandis que le catalyseur régénéré retourne dans le réacteur. Pendant la régénération par suite de la combustion du coke la température du catalyseur s'élève et les produits à traiter venant en son contact seront réchauffés. Par conséquent, le rôle du catalyseur est non seulement de favoriser la réaction, mais de compenser également par sa capacité calorifique la chaleur absorbée par les réactions endothermiques du cracking.

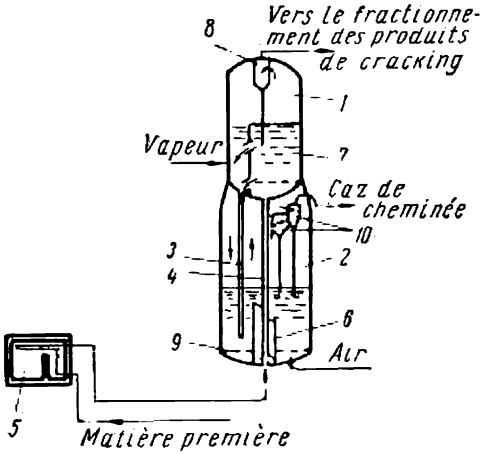


Fig. 146. Schéma du cracking avec catalyseur à l'état de lit fluidisé: *1* — réacteur; *2* — régénérateur; *3, 4* — conduits à catalyseur; *5* — four tubulaire; *6* — tube; *7, 9* — grilles; *8, 10* — cyclones

Dans le cracking avec catalyseur à l'état de mouvement on distinguera deux modes de déplacement du catalyseur: a) par chute libre des grains de catalyseur dans le courant des produits à traiter et b) par déplacement des grains de catalyseur, de bas en haut, sous l'effet du courant gaseux des produits à traiter, autrement dit à l'état de suspension dans ce courant (transport pneumatique).

Dans le schéma courant d'une installation de cracking catalytique on utilise à la fois les deux modes de déplacement du catalyseur (fig. 147). La matière première est tout d'abord chauffée dans le four tubulaire *1* jusqu'à 350-360 °C, puis envoyée dans la partie supérieure du réacteur *2*, munie d'un conduit qui amène de la trémie *3* le catalyseur granulé. Les produits de cracking à leur sortie du réacteur sont dirigés au fractionnement. Quant au catalyseur, sous l'effet de la pesanteur, il descend progressivement et tombe dans le régénérateur *4* situé au-dessous du réacteur; avant d'y pénétrer il sera soumis à un courant de vapeur d'eau. Le grillage du coke déposé à la surface du catalyseur est obtenu

en insufflant dans le régénérateur à l'aide de la pompe foulante *5* un courant d'air. Les gaz de fumée qui se sont formés au cours de la régénération du catalyseur sont éliminés du régénérateur. Afin de pouvoir utiliser pour la production de vapeur la chaleur de combustion du coke on place à l'intérieur du régénérateur une série de tuyaux dans lesquels circule l'eau à réchauffer (non indiqué sur le schéma de la fig. 147). Une fois régénéré, le catalyseur est emporté du bas du régénérateur vers la trémie *3* par une conduite pneumatique *6* sous l'effet d'un courant d'air comprimé fourni par la pompe foulante *7*. Au fur et à mesure de sa circulation dans l'appareil, le catalyseur s'use par frottement des granulés les uns contre les autres et la poussière formée est éliminée (non indiqué sur le schéma). Les pertes du catalyseur sont compensées par l'introduction d'une certaine quantité de catalyseur frais.

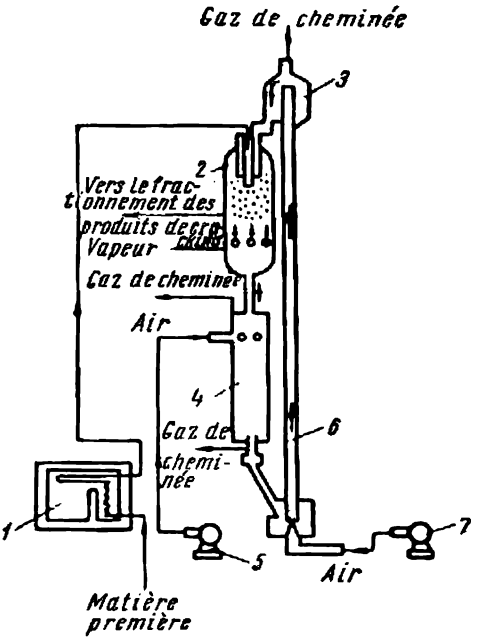


Fig. 147. Schéma du cracking avec catalyseur à l'état de mouvement: *1*— four tubulaire; *2* — réacteur; *3* — trémie; *4* — régénérateur; *5, 7* — pompes foulantes; *6* — conduit pneumatique

Le déplacement du catalyseur se trouvant à l'état de poussière à l'intérieur de l'appareil peut être réalisé par le courant ascendant de produits gazeux soumis au cracking (dans ce cas le régénérateur se trouve placé au-dessus du réacteur). A sa sortie de l'appareil le catalyseur est séparé des vapeurs dans un cyclone ou sur des électrofiltres et, après sa régénération, retombe sous l'effet de la pesanteur dans l'appareil. Le schéma et le principe de travail d'une telle installation furent examinés au chapitre VIII, figure 60.

Les essences issues du cracking catalytique se distinguent de celles provenant du cracking thermique par leur teneur élevée en hydrocarbures aromatiques, naphténiques, isoparaffiniques et leur faible teneur en oléfines. En outre, les essences obtenues par le cracking catalytique sont caractérisées par leur bonne stabilité et un indice d'octane élevé qui est égal, sans adjonction de liqueur éthylique, à 78-80, et, avec addition de cette liqueur, à 90-92. Quant au rendement il peut atteindre jusqu'à 70 % du poids du produit brut.

Les produits gazeux formés au cours du cracking catalytique sont constitués d'hydrocarbures saturés et non saturés depuis C_1 jusqu'à C_4; leur rendement est égal en moyenne à 12-15 % du poids du produit brut.

La quantité moyenne de coke qui se dépose sur le catalyseur varie environ de 4 à 6 % du poids de la matière première.

Au cours du cracking catalytique en plus de l'essence, des gaz et du coke, il se forme aussi des distillats: ligroïne, huile à gaz légère et lourde qui retournent en partie dans le réacteur et recyclent dans l'installation.

R e f o r m i n g. Le procédé le plus utilisé est le reforming catalytique, au cours duquel il se forme des hydrocarbures aromatiques provenant de la déshydrogénation d'hydrocarbures naphténiques, de réactions de déshydrogénation et de cyclisation d'hydrocarbures paraffiniques, d'isomérisation de pentanaphtène et d'hexanaphtènes et leur transformation ultérieure par déshydrogénation en hydrocarbures aromatiques. En outre, il se produit en même temps des réactions de cracking hydraulique et d'isomérisation des hydrocarbures paraffiniques.

Par le procédé de reforming catalytique on obtient soit des essences à haut indice d'octane, soit des hydrocarbures aromatiques: benzène, toluène, xylène.

Il existe plusieurs procédés de reforming industriels qui se distinguent les uns des autres par la nature du catalyseur utilisé, la température, la pression du processus, les modes de régénération et par l'état du catalyseur. Par contre, ce qui les caractérise c'est qu'ils se passent tous dans une atmosphère d'hydrogène, dont le rôle est d'empêcher la formation de dépôt de carbure à la surface du catalyseur. Parmi ces procédés le plus utilisé est celui connu sous le nom de plat-reforming, qui consiste en un traitement direct de la fraction essence-ligroïne en présence de platine (dépôt de platine sur de l'oxyde d'aluminium) et d'hydrogène.

Si le plat-reforming est mené à la température de 480-510 °C et sous une pression de 15 à 30 atm, l'on obtient comme produits de la réaction du benzène, du toluène, du xylène. Dans le cas où le même processus a lieu sous une pression de 50 atm, l'on recueille alors de l'essence dont l'indice d'octane, sans adjonction de liqueur éthylique, est voisin de 98, et supérieur à 100 avec addition de la liqueur. L'essence obtenue par le procédé de plat-reforming est caractérisée par sa grande stabilité, sa faible teneur en soufre par suite de l'hydrogénation des oléfines et des composés sulfurés.

Au cours de tous les procédés de réforming l'on obtient également en plus des produits liquides, des produits gazeux contenant de l'hydrogène, du méthane, de l'éthane, du propane, du butane. Ces gaz sont utilisés en tant que matières premières pour la synthèse des produits organiques et inorganiques, tels que: ammoniac, méthanol, etc... La quantité de produits gazeux obtenus par le reforming catalytique est 5-15 % du poids de la matière première mise en œuvre.

f) Raffinage des produits du pétrole

Le raffinage des produits obtenus par le fractionnement et le cracking du pétrole est nécessaire car ils contiennent toujours une certaine quantité d'oléfines, de dioléfines, de composés sulfurés, oxygénés et azotés, substances déterminant toutes l'instabilité de leurs propriétés physiques et chimiques, donnant naissance à un dépôt de carbone sur les cylindres des moteurs, teintant en sombre les produits obtenus, leur communiquant des odeurs désagréables, etc. Par conséquent, le raffinage constitue le stade final de la fabrication des carburants et des huiles de graissage.

Les procédés de raffinage se divisent en procédés chimiques et en procédés physico-chimiques. Parmi les procédés chimiques, on distinguera le raffinage par l'acide sulfurique et le raffinage hydraulique parmi les procédés physico-chimiques signalons les procédés par adsorption et par absorption.

Voyons tout d'abord le raffinage par l'acide sulfurique qui est des plus anciens connus pour le raffinage des produits du pétrole qui consiste à mélanger à température ordinaire le produit à raffiner avec une faible quantité d'acide sulfurique (90-93 % H_2SO_4). A froid, l'acide sulfurique ne réagit pas avec les hydrocarbures paraffiniques et naphténiques, réagit lentement avec les hydrocarbures aromatiques, forme avec les oléfines des ethers de l'acide sulfurique et des produits de polymérisation, et donne avec les résines et l'asphalte des composés divers. Les dioléfines se polymérisent en présence de l'acide sulfurique et donnent des produits résineux. Par conséquent, le traitement des dérivés du pétrole par l'acide sulfurique donne finalement des goudrons dits goudrons acides qui seront ensuite séparés du produit raffiné. Quant à l'acide sulfurique et aux autres acides pouvant se trouver dans le produit raffiné, ils seront éliminés par lavage de ce dernier par une lessive de soude. Le goudron acide qui est un produit de déchet, peut servir de matière première pour la préparation de l'acide sulfurique.

Le raffinage par l'acide sulfurique ne permet pas d'éliminer complètement tous les composés sulfurés. Pour rendre ces derniers inactifs on traite le produit déjà raffiné par du plombate de sodium $Pb(ONa)_2$.

Le procédé de raffinage par l'acide sulfurique est en somme une opération longue nécessitant des installations volumineuses et encombrantes, un grand nombre de réactifs, laisse des résidus qui sont difficilement utilisables, etc...

C'est pourquoi le procédé hydraulique devient de plus en plus employé. Il consiste à traiter le produit à raffiner par un courant d'hydrogène en présence d'un catalyseur à une température 250-420 °C et sous une pression 3-70 atm.

Au cours de ce procédé l'hydrogène réagit avec les composés sulfurés, azotés et oxygénés du produit en donnant de l'hydrogène sulfuré, de l'ammoniac et de l'eau qui sont tous facilement éliminés du pro-

duit raffiné. En même temps les carbures en C_2 sont hydrogénés ce qui augmente la stabilité du produit en diminuant sa faculté de former pendant l'entreposage des produits résineux. Le procédé hydraulique permet, en outre, de raffiner des pétroles à haute teneur en soufre.

Le procédé par adsorption consiste à amener les produits à raffiner en contact avec les adsorbeurs qui sont généralement des argiles adsorbantes. Ces argiles adsorbent les composés sulfurés, oxygénés, azotés, les asphaltes et les résines. Au cours du raffinage du pétrole les hydrocarbures sont polymérisés. Selon le degré d'adsorption les hydrocarbures se classent de la façon suivante: dioléfines, oléfines, hydrocarbures aromatiques, naphténiques, paraffiniques. Par conséquent, en premier lieu sont adsorbés les hydrocarbures qui se polymérisent le plus facilement, c'est-à-dire ceux, précisément, qui doivent être éliminés du produit à raffiner.

Quant au procédé par absorption il consiste en une dissolution sélective des éléments nuisibles pour les produits pétroliers. Parmi ces solvants on utilise le nitrobenzène, le furfurol, l'anhydride sulfureux liquide, l'éther de l'alcool dichloréthylique, etc... Ce procédé est surtout utilisé pour le raffinage des huiles permettant d'obtenir des produits raffinés de haute qualité.

Souvent après raffinage les produits obtenus deviennent peu stables. On aura donc recours à des stabilisateurs sous forme de substances antioxydantes (inhibiteurs) qui retardent l'oxydation des résines, des dioléfines, etc... rendant ainsi les produits pétroliers stables pendant leur stockage. Comme inhibiteurs on emploiera les phénols, les amines aromatiques, en particulier les aminophénols, etc... des doses de l'ordre de quelques centièmes ou même de quelques millièmes de pour-cent seront amplement suffisantes pour stabiliser les produits du pétrole pendant de longs mois de stockage.

Dans bien des cas les carburants et les huiles de graissage sont ainsi traités par les inhibiteurs sans raffinage préalable, ce qui constitue un grand avantage économique du procédé.

6. Traitement des combustibles gazeux

a) Composition et propriétés des gaz combustibles

Parmi les combustibles gazeux on distinguera: les gaz naturels, les gaz libres, les gaz qui se forment au cours de différentes phases de traitement du pétrole, les gaz de gazogènes, le gaz de cokerie, de haut fourneau, ainsi que tous les gaz susceptibles d'être utilisés en tant que combustibles ou matières premières pour l'industrie chimique.

L'industrie chimique emploie, en particulier, pour les réactions de synthèse les hydrocarbures provenant des gaz naturels, des gaz libres, des gaz formés au cours du cracking, du reforming, de la pyrolyse.

La composition des gaz naturels est très variable et dépend d'un grand nombre de facteurs, entre autres de la profondeur du gisement du pétrole, des conditions techniques de son extraction, etc...

Nous donnons ci-après (tableau 22) la composition de quelques gaz de différentes origines:

Tableau 22

Composition de quelques gaz naturels (% en volume)

Origine	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	Butanes	Hydrocarbures supérieurs	N_2, CO_2 et autres gaz
Gisement de Dachav (URSS)	97,8	0,5	0,2	0,1	—	1,4
» de Bougourouslan (URSS)	76,8	4,4	1,7	0,8	—	12,3
Gisement de Pankhadl	91,8	2,9	2,0	0,9	0,5	1,1
» d'Iran	81,0	16,0	—	—	—	3,0

La composition des gaz qui se forment au cours du traitement du pétrole varie selon les procédés de traitement utilisés (tableau 23).

Outre les produits qui figurent dans le tableau 23, les gaz contiennent aussi des hydrocarbures gazeux lourds, en particulier, la fraction pentanes amylènes.

Tableau 23

Composition des gaz combustibles du pétrole selon le procédé du traitement utilisé (% en volume)

Produit gazeux	Cracking thermique	Pyrolyse des kérosènes	Cracking catalytique	Reforming catalytique
H_2	2-3	10,0	1,0-1,5	8,0-10,0
CH_4	40-50	34,0	8,0-12,0	4,0-10,0
C_2H_4	1,5-3,0	21,5	2,0-3,0	—
C_2H_6	12,0-19,0	12,2	8,0-10,0	10,0-15,0
C_3H_6	6,0-10,0	14,7	10,0-15,0	—
C_3H_8	10,0-15,0	4,0	10,0-15,0	35,0-40,0
Isobutylène	1,3-2,1	1,3	—	—
n-Butylène	4,5-6,0	1,5	—	—
Isobutane	3,5-6,0	—	15,0-20,0	15,0-20,0
n-Butane	6,0-11,0	0,8	8,0-20,0	15,0-20,0

Le traitement chimique des gaz de pétrole se fait aujourd'hui par l'industrie pétrolière de synthèse qui prépare un grand nombre de produits chimiques divers: alcool éthylique, ammoniac, alcool méthylique, formaldéhyde, divinyl, acide acétique, anhydride maléique, divers dérivés du chlore qui servent à préparer les polymères, les engrais, etc... Le prix de revient des produits obtenus à partir des hydrocarbures gazeux est de beaucoup moins élevé que celui obtenu à partir d'autres matières premières.

b) Fractionnement des hydrocarbures gazeux

D'après les tableaux 22 et 23 nous voyons que les hydrocarbures gazeux sont des mélanges de composition assez complexe. Or, pour la fabrication de produits chimiques l'industrie a besoin de corps purs ou de fractions ne contenant qu'un nombre limité de corps. Par conséquent, avant de pouvoir être employés pour la synthèse chimique les mélanges gaseux devront être au préalable réduits soit en fractions composées d'un nombre limité de gaz, soit en gaz pur. Pour ce faire l'industrie utilise un certain nombre de procédés de fractionnement: 1) par compression, 2) par absorption et désorption, 3) par absorption à basse température, 4) par adsorption et désorption, 5) par condensation et rectification à basse température. Tous ces procédés sont étudiés en détail dans le cours: « Procédés et appareils utilisés dans l'industrie chimique ».

Les propriétés des hydrocarbures déterminent leur mode de traitement. Les principaux modes de traitement sont: 1) pyrolyse, 2) déshydrogénation catalytique, 3) oxydation, 4) hydrogénation, 5) hydratation, 6) conversion, 7) halogénation, 8) nitratation, 9) alcoylation, 10) isomérisation, 11) polymérisation.

Les huit premiers modes de traitement sont utilisés pour la préparation de l'éthylène, propylène, butylène, butane, acétylène, des aldéhydes, alcools, acides, cétones, composés halogénés, azotés, etc... Tous ces procédés seront décrits au chapitre XVIII.

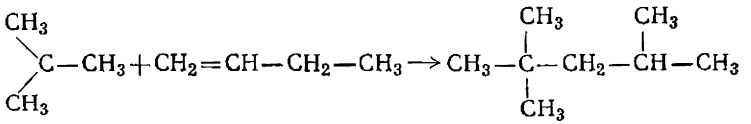
Quant aux trois derniers modes de traitement ils seront employés non seulement en vue d'obtenir des matières premières mais aussi pour préparer des substances à indice d'octane élevé que l'on incorpore aux carburants.

c) Préparation de substances à indice d'octane élevé

L'alcoylation est une des méthodes pour obtenir des substances à indice d'octane élevé.

C'est, après le reforming catalytique, le procédé le plus économique pour élever l'indice d'octane des essences. En outre, il est utilisé pour préparer des matières premières telles que: éthylbenzène et isopropylbenzène (chapitre XVIII).

Pour préparer les corps à indice d'octane élevé l'industrie utilise l'alcoylation des paraffines par des hydrocarbures non saturés, en particulier, l'alcoylation de l'isobutane par l'isobutylène, avec formation d'hydrocarbure paraffinique à chaîne ramifiée, l'isooctane (2, 2, 4-triméthylpentane), suivant la réaction:



La réaction se fait en présence du catalyseur dont les plus employés sont l'acide sulfurique et l'acide fluorhydrique.

Toutefois c'est l'alcoylation sulfurique (98-99 % H_2SO_4) de l'isobutane par le butylène qui s'est montré le plus intéressant. La réaction se fait à température 0-10 °C et sous une pression voisine de 3,8 atm. Dans ces conditions les corps se trouvent à l'état liquide. Le mélange constitué d'isobutane, de butylène et d'acide sulfurique est versé dans un réacteur muni d'agitateurs. Après réaction l'on obtient un mélange d'hydrocarbures, l'alcoylat qui, après fractionnement, donnera un alcoylat léger pour aviation et un alcoylat lourd utilisé comme substance d'addition pour les essences auto.

Aujourd'hui l'alcoylation en présence d'acide fluorhydrique prend de plus en plus d'extension. En effet, son principal avantage par rapport au procédé précédent réside dans le fait qu'il est mené à la température plus élevée (50-55 °C), ne nécessitant pas, par conséquent, d'installation spéciale de refroidissement ; en outre, ce procédé permet d'utiliser des matières premières variées. Comme dans le cas précédent la réaction donnera un mélange d'hydrocarbures qui devront ultérieurement être séparés.

Le procédé par polymérisation est utilisé pour préparer à partir d'hydrocarbures non saturés des substances à indice d'octane élevé que l'on ajoute aux essences. Le plus employé est le procédé de polymérisation en présence de l'acide orthophosphorique comme catalyseur déposé sur du silicagel.

Dans les industries du pétrole les réactions d'isomérisation sont utilisées: 1) pour préparer de l'isobutane utilisé dans les réactions d'alcoylation par isomérisation du *n*-butane, 2) pour relever la propriété antidétonante des essences à partir d'essences à indice d'octane faible. La réaction d'isomérisation se fait en présence du catalyseur : platine ou chlorure d'aluminium anhydre activé par le gaz chlorhydrique. On obtient encore le mélange d'hydrocarbures qui sera soumis au fractionnement.

CHAPITRE XVIII

SYNTHÈSE ORGANIQUE

1. Introduction

Aujourd'hui la technique moderne ne peut se passer de substances organiques de synthèse, dont le développement considérable est caractéristique des procédés de chimie actuels. L'industrie chimique mondiale a lancé sur le marché des dizaines de marques différentes de masses plastiques et de résines, de caoutchouc et de fibres synthétiques, des centaines de types de colorants organiques et un nombre plus grand encore de divers vernis, lubrifiants, réactifs, solvants, détergents, produits de défense des cultures, réactifs pour la photographie et l'industrie des textiles, etc...

a) Matières premières pour la synthèse organique

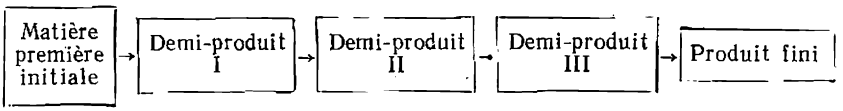
Les produits de synthèse organique sont fabriqués à partir d'hydrocarbures aliphatiques et aromatiques, d'alcools, de composés organiques chlorés, d'aldéhydes, d'acides carboxylés et de ses esters, etc... tous préparés également par l'industrie chimique de la synthèse organique.

Dans la synthèse des produits organiques complexes on distinguera les matières premières initiales, les produits intermédiaires ou demi-produits et enfin les produits finis.

Les matières premières initiales ou hydrocarbures simples, tels que : méthane, éthylène, propylène, acétylène, benzène, toluène, etc... constituant la matière première de base pour la synthèse organique, sont obtenus au cours du traitement de divers combustibles. La production de beaucoup de ces hydrocarbures se chiffre par des dizaines et même des centaines de milliers de tonnes.

Les demi-produits, tels que : oxyde d'éthylène, acétaldéhyde, phénol, nitrobenzène, qui se forment au cours de traitements chimiques préalables des matières premières initiales, constituent, à leur tour, des matières premières pour la synthèse de substances organiques plus complexes (matières plastiques, fibres, colorants, produits pharmaceutiques, substances biologiques, etc...). La succession des produits qui

apparaissent entre la matière première initiale et le produit fini peut être représentée schématiquement de la façon suivante:



Voyons quelques exemples concrets.

Le benzène, issu des industries chimiques du pétrole et de cokerie, est un bon solvant des graisses, des résines, du caoutchouc, du soufre, etc... Il sert aussi de matière première pour la préparation du nitrobenzène, de l'aniline, du chlorobenzène, du phénol, de l'éthylène, de l'isopropylbenzène, du styrol, du DDT, de l'anhydride maléique, de l'alcool phényléthylique, de l'acide monosulfonique et de beaucoup d'autres substances chimiques et de demi-produits utilisés dans l'industrie des colorants, du caoutchouc synthétique, des matières plastiques, des vernis, des insecticides, des produits pharmaceutiques et des désinfectants, des substances explosives, etc...

Par chloruration du benzène on obtient le chlorobenzène, liquide incolore, très bon solvant des résines et un demi-produit important à partir duquel l'on prépare un grand nombre de composés divers. Par la condensation du chlorobenzène avec du chloral, on obtient le *n*-dichlorodiphényltrichlorométhylméthane ou DDT, très utilisé en agriculture et pour les besoins domestiques pour lutter contre les insectes nuisibles. Par conséquent, à partir du benzène en passant par le chlorobenzène on obtient un produit fini qui est le DDT.

En règle générale, avant de pouvoir être utilisée dans les réactions de synthèse, toute matière première doit être desséchée, débarrassée de ses impuretés physiques, de ses composés sulfurés et de toutes autres impuretés possibles, et être ensuite fractionnée de façon à obtenir des hydrocarbures simples, à l'état pur, qui vont servir de base pour la fabrication de produits pures.

Pour séparer les hydrocarbures gazeux les uns des autres, on utilise divers procédés: compression suivie du refroidissement, absorption suivie de la désorption, adsorption suivie de la désorption (chapitre II). Quant aux liquides, ils sont le plus souvent séparés par distillation ou rectification. Dans la pratique industrielle on fait souvent usage de plusieurs procédés différents précédents simultanément.

En appliquant les divers procédés de séparation des matières premières, et en utilisant les techniques les plus modernes de leur traitement, on obtient les demi-produits de base constituant la principale matière première pour la synthèse organique; a) mélange gazeux (mélange de H_2 et de CO); b) hydrocarbures aliphatiques saturés (depuis le méthane jusqu'aux pentanes); c) monooléfines simples (depuis C_2 et au-delà) et leurs mélanges; d) dioléfines: butadiène, isoprène, etc.; e) acétylène; f) hydrocarbures aromatiques: benzène, toluène, xylène, etc...

b) Procédés chimiques de traitement des matières premières

Le choix du procédé par lequel sera traitée une matière première est déterminé par la nature du produit que l'on cherche à obtenir, ainsi que de la composition et des propriétés des hydrocarbures de départ.

Pour la préparation de produits de synthèse organique on utilisera les réactions courantes de la chimie organique, à savoir : halogénation, sulfatation, oxydation et réduction, hydrogénation et déshydrogénation, nitration, alcoylation, isomérisation, condensation, polymérisation, estérification, etc...

La plupart des réactions de synthèse organique ont lieu d'une façon cinétique, autrement dit avec une vitesse totale qui dépendra de la vitesse même de la réaction (chapitre IV) et donnée par la formule (chapitre IV, équation 38) :

$$u = \frac{dG}{d\tau} = k \cdot \Delta C$$

dans laquelle la force de la réaction est égale au produit des concentrations des corps réagissants (chapitre V), tandis que la constante de vitesse est régie par l'équation d'Arrhénius (chapitre IV, formule 48).

Par conséquent, les meilleurs moyens pour accélérer la réaction chimique de synthèse organique seront : l'élévation de la température et l'utilisation de catalyseur. Les réactions ayant lieu avec diminution de volume, telles que polymérisation, hydrogénation seront réalisées sous une certaine pression ou sous pression nettement élevée, de façon à accélérer la réaction et d'augmenter le rendement d'équilibre du produit fini. Dans le cas où la réaction doit se faire sous une certaine pression, il est intéressant d'utiliser le procédé par absorption des gaz, réaction qui est couramment appliquée en synthèse organique ; tandis que les réactions inverses, telles que désorption, déshydrogénation, dégradation de la molécule avec formation de corps gazeux, seront menées sous vide.

Dans la plupart des cas, l'emploi de facteurs qui accélèrent une réaction est limité par l'instabilité des composés organiques en présence, ceci est surtout vrai lorsque la réaction se fait à haute température (destruction de la molécule).

Afin d'augmenter la constante de la vitesse de la réaction, dans le cas de la préparation de demi-produits, outre le catalyseur, on utilise également l'effet de la photosynthèse et de l'irradiation.

Pour accroître la vitesse de réactions hétérogènes se faisant par diffusion (chapitre IV, formule 39) on appliquera un brassage intensif de la masse de façon à remplacer la diffusion moléculaire par la diffusion par convexion.

Le choix du procédé utilisé pour intensifier une réaction dépendra essentiellement de considérations économiques, en particulier de l'intérêt que l'on aura ou non à fabriquer un appareillage compliqué et coûteux.

En même temps qu'avec l'application de nouveaux procédés techniques, on cherchera également à améliorer l'appareillage: L'emploi de nouveaux appareils de construction plus moderne, permettra de mener l'opération d'une façon continue aussi bien dans le cas d'appareils isolés que pour des installations combinées des grandes usines traitant les matières premières d'une façon complexe. Les usines modernes de synthèse organique constituent aujourd'hui un ensemble d'ateliers technologiques traitant chacun non seulement des produits bien définis, mais ayant aussi un appareillage spécial destiné à retenir les substances qui, autrefois, étaient considérées comme des substances de déchets.

Dans les paragraphes qui suivent nous allons examiner les réactions qui ont lieu lors de la fabrication de divers composés organiques.

2. Synthèses à base de l'oxyde de carbone

Le mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène, connu sous le nom de « gaz de synthèse », est utilisé à l'échelle industrielle pour la préparation d'un grand nombre de produits. En modifiant les conditions de synthèse, par exemple, température, pression, la teneur relative des composants du mélange de départ, catalyseur, on obtiendra des corps différents: alcool méthylique et alcools supérieurs, aldéhydes, cétones, esters, acides organiques, hydrocarbures saturés et non saturés à longueur de chaîne variable jusqu'aux paraffines solides mais à structure plutôt non ramifiée.

Le mélange gazeux initial doit être convenablement débarrassé des impuretés nuisibles: composés sulfurés, résines, poussières, etc... et contenir au moins 85 % de corps gazeux utiles (le reste étant constitué par de l'azote, des gaz inertes, etc...). Généralement pour réaliser la synthèse des hydrocarbures, le rapport entre l'oxyde de carbone et l'hydrogène doit être compris entre 1 : 1 et 1 : 3. La vitesse de la réaction sera freinée lorsque la teneur en CO augmente, déterminant alors un accroissement du rendement en oléfines. Par contre, un excès de H_2 accélère la réaction et accroît le rendement en méthane et en paraffine. Toutefois, pour un catalyseur donné, les variations dans la composition du mélange initial par rapport au mélange optimum, détermineront une baisse du rendement en hydrocarbures.

L'influence du catalyseur sur le rendement et la composition des produits obtenus est un facteur déterminant de la réaction. Aujourd'hui, comme catalyseur, on utilise divers métaux: Fe, Co, Ni, Ru, Cu, et oxydes métalliques ThO_2, MgO, Al_2O_3, K_2O, ZnO, Cr_2O_3, etc, ou les mélanges de deux ou de plusieurs métaux avec addition des activateurs (par exemple, un mélange de fer et de cuivre activé par faible quantité des composés siliciques ou de carbonate de potasse).

La synthèse d'hydrocarbures se fait généralement en présence de fer qui est un catalyseur bon marché, permettant d'obtenir de bons

rendements avec des teneurs élevées en oléfines (jusqu'à 80%). Si, maintenant, on remplace le fer par cobalt ou nickel, le meilleur rapport sera : $CO:H_2 = 1:2$.

La réaction totale se présentera alors sous forme :

$$n\text{CO} + 2n\text{H}_2 \longrightarrow (\text{CH}_2)_n + n\text{H}_2\text{O}$$
$$(\text{CH}_2)_n + \text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n+2}$$

avec, aussi, les réactions secondaires :

$$\text{CO} + 3\text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$$
$$2\text{CO} \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$$

que l'on pourra réduire au minimum par un choix judicieux du catalyseur et des facteurs de la réaction.

En utilisant le fer comme catalyseur, le meilleur rapport entre les constituants sera : $CO:H_2 = 1:0{,}5$ ou $1:1$, et la réaction totale sera :

$$2n\text{CO} + n\text{H}_2 \longrightarrow (\text{CH}_2)_n + n\text{CO}_2$$
$$(\text{CH}_2)_n + \text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n+2}.$$

La température est un facteur important de la synthèse. Plus l'activité du catalyseur est grande, moins élevée sera la température optima de la réaction. A l'heure actuelle, dans l'industrie les réactions hétérogènes en présence du catalyseur se font dans un intervalle de température compris entre 150 et 500 °C. Au cours de la réaction de synthèse la chaleur dégagée, dans le cas d'une transformation totale et complète du mélange $CO + H_2$, est très élevée et peut atteindre jusqu'à 2512 kJ/m³. Pendant longtemps l'élimination rapide d'une telle quantité de chaleur de chaque point de l'appareil, constitua un handicap important pour la poursuite du processus à l'échelle industrielle. Dans les réacteurs modernes, cette chaleur est éliminée en l'utilisant pour la production de la vapeur d'eau dont la pression peut atteindre jusqu'à 5 kg par kg de produit liquide obtenu. Dans le cas où l'évacuation de la chaleur ne se fait pas suffisamment vite, le catalyseur s'échauffe, le rendement en hydrocarbures baisse et on aura une production de noir de fumée suivant la réaction :

$$2\text{CO} \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{C}.$$

La synthèse des hydrocarbures se fait généralement à des vitesses volumétriques faibles. En menant la réaction à des vitesses plus grandes, c'est-à-dire avec le temps de contact réduit avec le catalyseur, on obtiendra des rendements en hydrocarbures faibles.

En faisant varier, par ailleurs, la pression de la réaction, on obtiendra des produits de composition bien déterminée. C'est ainsi que sous une pression de 1,5 atm, il se formera uniquement de l'essence synthétique ; sous une pression de 5 atm, on aura prédominance de produits gras ; alors que sous une pression de 15 atm on aura de la paraffine solide d'une très grande pureté. Pour réaliser la synthèse des paraffines solides sous une certaine pression on utilisera généralement du

ruthénium métallique sans adjonction d'activeurs qui possède une grande activité et une stabilité remarquable. Sous une pression de 100 atm et à une température de 180-190 °C le rendement en hydrocarbures atteint 180 g/m³ (92 % du rendement théorique). En continuant d'élever encore la pression, la réaction aura tendance à se faire dans le sens de la formation de paraffines à poids moléculaire élevé.

Dans l'industrie cette synthèse est réalisée en 3 temps, sous une pression moyenne et en présence de catalyseur au cobalt permettant d'obtenir jusqu'à 180 g d'hydrocarbures par m³ du mélange gazeux initial.

Le produit obtenu est constitué par un mélange gazeux de paraffines et d'oléfines (C_3—C_4), d'essence à point d'ébullition jusqu'à 180 °C, avec l'indice d'octane variant de 40 à 90 selon la nature du catalyseur, de carburant diesel de haute qualité (point d'ébullition 180-230 °C), de cogazine (température d'ébullition 230-320 °C), utilisé pour la préparation d'huiles de graissage, de détergents, de plastifiants, etc..., de paraffine solide utilisée en tant que matière d'isolation ou pour la préparation d'acides gras carboxylés.

Il existe d'autres procédés de synthèse à partir de mélanges gazeux : synol-synthèse, l'isosynthèse, le procédé hydrocol et l'oxysynthèse. Dans la synol-synthèse (t = 180-200 °C, p = = 10-30 atm) l'on utilise, comme pour la synthèse de l'ammoniac, le catalyseur au fer fondu. Les produits de la réaction contiennent 30-70 % d'alcools primaires à structure normale, une certaine quantité d'alcools isotypes et 15-25 % d'oléfines. Le rendement en alcool augmente avec la pression. La réaction se fait en plusieurs phases successives.

L'isosynthèse, elle, se fait à température de 450 °C et sous une pression élevée (300-1000 atm) en présence d'oxyde de thorium ThO_2. L'on obtient alors des hydrocarbures aliphatiques à chaîne ramifiée et des substances oxygénées.

Au cours de l'oxysynthèse entre les oléfines et le mélange initial $CO + H_2$ en présence du catalyseur au cobalt l'on obtient un mélange d'oléfines et d'alcools à chaîne ramifiée avec un carbone en plus par rapport à l'oléfine correspondante ajoutée pendant la réaction. Ce procédé a une très grande importance car il permet d'obtenir assez facilement les alcools primaires supérieurs et d'autres composés intéressants.

Le procédé hydrocol est réalisé en présence de poussière de fer à l'état fluidisé, ce qui permet une bonne élimination de la chaleur du milieu réactif. En somme, à partir du mélange gazeux $CO + H_2$ l'on obtient un mélange d'hydrocarbures, d'alcools, d'acides carboxylés, de cétones, etc...

a) Fabrication de l'alcool méthylique

Pendant longtemps l'alcool méthylique (méthanol) était préparé à partir du distillat aqueux provenant de la distillation sèche du bois

(d'où le nom d'esprit-de-bois qu'on lui donne parfois). Le rendement en alcool dépend de la nature du bois soumis à la distillation et varie de 3 à 6 kg par m^3 de bois sec traité. L'alcool méthylique constitue une matière première très importante pour la préparation du formol, du diméthylsulfate, de mélanges antidétonants, d'inhibiteurs, d'antigels, de la méthylamine, de l'ester méthylique, de l'acide acrylique, de vernis, de colorants, etc... A l'état pur il est utilisé comme un additif aux carburants et comme un solvant.

La synthèse de l'alcool méthylique aussi bien du point de vue physico-chimique que du point de vue technologique présente beaucoup d'analogies avec la synthèse de l'ammoniac. C'est ainsi que le mélange gazeux initial peut être obtenu, comme dans le cas du mélange d'azote et d'hydrogène, par conversion des gaz de gazogène ou de gaz naturel. Dans les deux cas la réaction entre les mélanges gazeux très soigneusement purifiés se fait à haute température sous pression élevée et en présence d'un catalyseur. Et enfin, par suite du faible rendement des produits obtenus, l'un et l'autre de ces procédés sont des procédés continus cycliques dont la réaction ne se fait jamais jusqu'à la transformation complète. Une telle analogie permettra donc de conduire les deux processus dans les mêmes appareils sans modifier d'une façon sensible leurs schémas technologiques.

Pour réaliser la synthèse, on part du mélange gazeux constitué de CO et de H_2 dans le rapport de 1 : 2 à 1 : 4. La réaction se fait vers 375-400 °C et sous pression de 200-300 atm en présence du mélange de zinc et de chrome ($8\ ZnO + Cr_2O_3$).

Outre la réaction principale:

$$CO_2 + 2H_2 \rightleftarrows CH_3OH + 111\ kJ$$

il se produit aussi, surtout lorsque la pression n'est pas suffisamment élevée ou que la température est supérieure à celle optima, des réactions secondaires:

$$CO + H_2 \longrightarrow CH_2O + 8{,}4\ kJ \qquad (1)$$

$$CO + 3H_2 \rightleftarrows CH_4 + H_2O + 209\ kJ \qquad (2)$$

$$2CO + 2H_2 \rightleftarrows CH_4 + CO_2 + 252\ kJ \qquad (3)$$

$$2CO \rightleftarrows CO_2 + C \qquad (4)$$

$$2CH_3{-}OH \longrightarrow CH_3{-}O{-}CH_3 + H_2O \qquad (5)$$

ester diméthylique

$$CH_3{-}OH + nCO + 2nH_2 \longrightarrow CH_3(CH_2)_nOH + nH_2O \qquad (6)$$

$$CH_3{-}OH + H_2 \longrightarrow CH_4 + H_2O. \qquad (7)$$

Par rapport à toutes les réactions secondaires (1-7) la réaction principale de formation de l'alcool méthylique se faisant avec une diminution considérable de volume, d'après le principe de Le Chatelier, un accroissement de la pression favorisera le déplacement de l'équilibre dans le sens de la formation de l'alcool méthylique. Par consé-

quent, les hautes pressions favoriseront la réaction principale et freineront les réactions secondaires.

La réaction étant exothermique, une élévation de la température déplacera l'équilibre à gauche et le taux de transformation en alcool méthylique du mélange gazeux initial diminuera. D'autre part, si la température de la réaction n'est pas suffisamment élevée, la vitesse sera extrêmement faible. C'est pourquoi dans l'industrie le processus est toujours conduit à 375-400 °C. La valeur approchée de la constante d'équilibre de la réaction principale $K_{éq.} = \frac{P_{CH_3OH}}{P_{CO} \cdot P_{H_2}^2}$ peut être déterminée par la formule:

$$\log K_{éq.} = \frac{27\,000}{4{,}57T} - 3{,}5 \log T - 3{,}6.$$

Quant aux concentrations d'équilibre du méthanol aux températures de 300 et 350 °C sous pression entre 50 et 400 atm pour le mélange initial constitué de 33,3 % de CO et de 66,7 % de H_2 elles sont représentées dans le tableau 24.

Tableau 24

Concentrations d'équilibre du méthanol en fonction de la pression

Pression, atm	Concentrations d'équilibre du méthanol, en %	
	300 °C	350 °C
50	9,9	—
100	26,3	8,2
200	53,4	24,0
300	76,0	37,7
400	86,0	53,1

L'emploi de catalyseurs sélectifs favorisera également le processus dans le sens de la formation de l'alcool méthylique; toutefois, l'activité du catalyseur ne va pas toujours de pair avec les températures maxima. Au cours d'un seul passage dans l'appareil du mélange gazeux initial le rendement en alcool méthylique varie entre 5 et 20 %. Par conséquent, après la formation d'une quantité d'alcool, le mélange gazeux initial qui n'a pas intervenu dans la réaction est retourné, additionné du mélange gazeux frais dans l'appareil de contact, autrement dit le processus est cyclique.

Le processus se fait avec des vitesses considérables de volume de 10 000 à 30 000 l/l de catalyseur et par heure. Si la vitesse volumique augmente encore, le taux de transformation du mélange gazeux initial au cours d'un cycle diminuera; cependant en menant l'opération d'une façon continue par recyclage du mélange gazeux, le rendement en

alcool méthylique augmentera, car, dans ce cas, le taux de transformation diminuera moins vite que l'augmentation de la vitesse volumique.

Le schéma de la synthèse de l'alcool méthylique est représenté sur la figure 148. Après une purification préalable le mélange gazeux initial est comprimé à 250 atm par un compresseur *1* à 5 étages. A la suite de chaque étage de compression est placé un réfrigérant (non indiqué sur le schéma) qui absorbera la chaleur dégagée. Ensuite le mélange gazeux frais est mélangé dans le mélangeur *2* avec les gaz

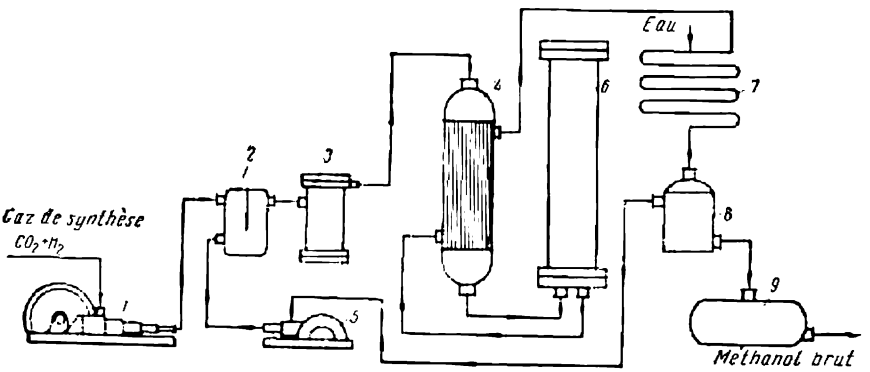


Fig. 148. Schéma du synthèse d'alcool méthylique à partir d'oxyde de carbone et d'hydrogène: *1* — compresseur; *2* — mélangeur; *3* — filtre; *4* — échangeur de chaleur tubulaire; *5* — compresseur de circulation; *6* — tube de synthèse; *7* — réfrigérant-condenseur; *8* — séparateur; *9* — tank de réception à alcool brut

recyclés et, après avoir traversé le filtre *3* qui retient les huiles, pénètre dans l'espace tubulaire de l'échangeur *4*, où il s'échauffe vers 220 °C aux dépens de la chaleur des gaz de réaction et passe enfin dans le tube de catalyse (H = 12-18 m, diamètre intérieur 0,8-1,2 m, épaisseur des parois 0,09-0,1 m). La température à l'intérieur du tube est maintenue à un niveau constant grâce à la chaleur de réaction dont une partie sera utilisée pour réchauffer le mélange gazeux initial circulant dans l'échangeur avant son entrée dans la caisse de catalyse. En cas de besoin, pour abaisser la température dans le tube, on y fait arriver un mélange de gaz froids.

Les gaz de contact sortent par le bas du tube de synthèse *6* et, après avoir cédé leur chaleur au mélange gazeux initial qui entre dans l'échangeur, sont envoyés dans le séparateur *8* après avoir été au préalable refroidis et condensés sur le réfrigérant-condenseur *7*. Dans le séparateur l'alcool brut (alcool à 96 %) est séparé de la partie du mélange gazeux qui n'a pas réagi et qui sera, à l'aide du compresseur de circulation *5*, comprimé jusqu'à la pression du mélange gazeux

initial et retourné dans le mélangeur, tandis que l'alcool méthylique sera recueilli dans le tank de réception à alcool brut *9*.

Etant donné, qu'à la longue dans le mélange gazeux en circulation s'accumulent divers produits des réactions secondaires (méthane, azote, gaz carbonique, etc...), ce mélange sera de temps en temps renouvelé en brûlant une partie du gaz recyclé. Pour obtenir 1 t d'alcool méthylique il faut utiliser environ 700 m^3 de CO et de 1400 à 2000 m^3 de H_2.

Au cours de la synthèse, l'oxyde de carbone attaque partiellement les parois du tube de synthèse avec formation du pentacarbonyle de fer $Fe(CO)_5$ qui, en se décomposant, déposera sur le catalyseur une mince couche de fer à l'état de dispersion favorisant ainsi les réactions secondaires avec formation de méthane. C'est pourquoi, d'une part, le mélange gazeux en circulation doit toujours être débarrassé de cette impureté préjudiciable à l'aide de charbon activé (non indiqué sur le schéma) et, d'autre part, les parois du tube de synthèse devront être soit doublées intérieurement d'une feuille de cuivre, soit exécutées en acier allié spécial. L'alcool brut obtenu est ensuite soumis à une série de rectifications qui donneront après purification spéciale un alcool méthylique pur.

b) Fabrication de l'aldéhyde formique

La majeure partie de l'alcool méthylique produit par l'industrie sert à préparer l'aldéhyde formique ou formol, utilisé comme un désinfectant ou insecticide, pour la préparation de résines et de matières plastiques à base de ces résines, de l'urotropine, du pentaérythrite, des oxyaldéhydes et des oxycétones, de l'acide glycolique, etc... A l'état pur le formol est utilisé sous forme d'une solution aqueuse de 33 à 40 %, désignée aussi sous le nom de formaline.

Le formol est obtenu soit par une oxydation ménagée du méthane, soit par une oxydation catalytique du méthanol. La réaction se fait vers 650-700 °C en présence d'argent, soit sous forme d'une grille, soit sous forme de gros cristaux ou d'argent métallique déposé sur de la pierre ponce ou sur toute autre substance inerte et très poreuse. Du point de vue activité catalytique l'argent est de 4-5 fois plus actif que le cuivre. La formation du formol se fait par les deux réactions suivantes :

$$CH_3OH + {}^1/_2O_2 \longrightarrow HCHO + H_2O + 159 \text{ kJ} \quad (1)$$

$$CH_3OH \longrightarrow HCHO + H_2 - 83{,}7 \text{ kJ}. \quad (2)$$

L'oxydation de l'hydrogène (une des réactions secondaires) s'accompagne toujours d'un fort dégagement de chaleur suivant la réaction :

$$H_2 + {}^1/_2O_2 \longrightarrow H_2O + 217{,}7 \text{ kJ}.$$

C'est pourquoi la préparation du formol se fait avec une certaine insuffisance d'air (80 % de la quantité théorique), de façon à ce que la réaction totale soit faiblement exothermique et qu'en réglant la température de la réaction à sa juste valeur, on puisse réduire au

minimum les réactions secondaires d'oxydation qui, non seulement diminuent le rendement en formol mais souillent en outre le produit final.

Il faut tenir également compte de l'explosibilité du produit obtenu. En effet, selon la température à laquelle se fait la réaction la limite d'inflammation variera entre 6-7 et 25-37 % en volume de CH_3OH dans l'air. En outre, pour que le produit obtenu soit pur, il faut veiller à ce que les produits de départ et le catalyseur soient

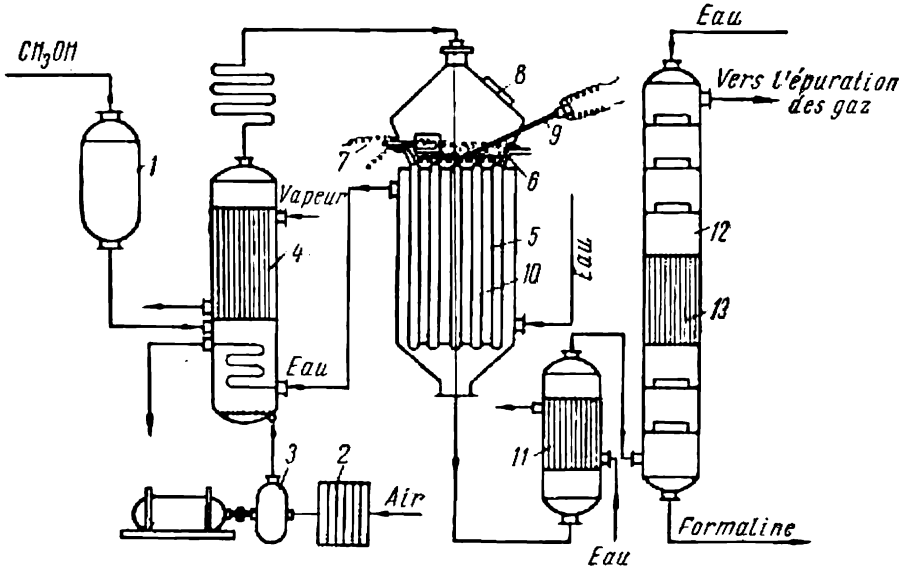


Fig. 149. Schéma de la synthèse du formol par le procédé d'oxydation de l'alcool méthylique: *1* — doseur à alcool méthylique; *2* — filtre à air; *3* — pompe foulante; *4* — évaporateur-réchauffeur; *5* — appareil de contact; *6* — couche de catalyseur; *7* — résistance chauffante; *8* — regard; *9* — tuyère pour thermocouple; *10, 11, 13* — réfrigérants tubulaires; *12* — tour d'absorption

exempts de toutes impuretés; la présence du fer risque de déclencher des réactions secondaires avec formation de CO et de H_2 dont l'action sur le catalyseur aura pour effet de diminuer son activité.

Le schéma de la fabrication du formol est représenté sur la figure 149. Après passage dans le doseur *1*, l'alcool méthylique entre dans l'évaporateur *4* dont la partie inférieure est chauffée par de l'eau chaude et la partie supérieure par de la vapeur indirecte. A l'aide de la pompe *3*, l'air, préalablement débarrassé des impuretés chimiques et des poussières, est injecté par barbotage dans la partie remplie de méthanol à la température 40-50 °C. La quantité d'air injecté dans l'appareil est calculée de telle façon pour que dans un litre de mélange vapeur d'eau + air, l'on ait environ 0,5 g de méthanol.

Dans l'industrie, la constance volumétrique du mélange est réglée automatiquement à l'aide de doseurs spéciaux.

Le mélange vapeur d'eau + air est ensuite réchauffé jusqu'à 110 °C dans la partie supérieure de l'évaporateur et envoyé dans l'appareil de contact *5*. Au début de la mise en marche du processus, la réaction est amorçée à l'aide de la résistance chauffante *7*. La synthèse du formol est réalisée au niveau de la couche de catalyseur *6* vers 650-700 °C. Les gaz de contact sortant de l'appareil sont constitués de 20-21 % de formol, 36-38 % d'azote et d'impuretés: CO, CO_2, CH_4, H_2, CH_3OH, etc... Après refroidissement vers 60 °C sur les réfrigérants *10* et *11* le mélange gazeux est envoyé dans la tour d'absorption *12* arrosée intérieurement par de l'eau sous forme de pluie. Au bas de la tour on recueille du formol (solution 33-40 %) contenant de 10 à 12 % de méthanol qui, dans ce cas, est considéré comme une impureté favorable, car sa présence empêchera la polymérisation du formol. Les gaz sortant de la tour *12* sont constitués essentiellement d'azote et d'hydrogène. Le rendement en formol est de 80 % environ.

3. Synthèses à base d'hydrocarbures saturés

Ainsi que nous l'avons indiqué précédemment (chapitre XVII) les gaz naturels et les gaz dissous sont constitués essentiellement de méthane et de ses homologues: éthane, propane, butane. Les gaz de certains gisements peuvent contenir en outre des hydrocarbures saturés plus lourds: pentanes, hexanes, heptanes, etc... qui, à température ordinaire, sont des produits liquides entrant dans la composition des essences.

Les procédés de traitement que nous avons cités plus haut: oxydation, chloruration, sulfochloruration, déshydrogénation, nitratation peuvent également être utilisés dans le cas de traitement des hydrocarbures soit seul, soit plusieurs simultanément.

a) Oxydation des hydrocarbures saturés

Par oxydation complète du méthane ou de ses homologues, on obtient du gaz carbonique, de l'eau et d'autres composés oxygénés:

$$CH_4 + 2O_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O.$$

Par contre, par oxydation incomplète, on obtient du gaz de synthèse utilisé pour la fabrication de l'essence synthétique, de détergents de l'hydrogène, du méthanol, etc...:

$$CH_4 + {}^1/_2O_2 \longrightarrow CO + 2H_2 + 25{,}5 \text{ kJ}.$$

Par une réaction semblable on pourra obtenir toute une série de composés oxygénés intéressants: alcools, acides, aldéhydes. Par conséquent, l'oxydation du méthane peut être représentée par des

réactions suivantes:

$$CH_4 + {}^1/_2O_2 \longrightarrow CH_3OH + 130 \text{ kJ}$$
$$CH_3OH + {}^1/_2O_2 \longrightarrow CH_2O + H_2O + 159 \text{ kJ}$$
$$CH_2O + {}^1/_2O_2 \longrightarrow HCOOH + 275{,}6 \text{ kJ}$$
$$HCOOH + {}^1/_2O_2 \longrightarrow CO_2 + H_2O + 242{,}3 \text{ kJ}.$$

Dès le début la réaction se manifeste par un fort dégagement de chaleur qui, au fur et à mesure que la réaction se poursuit, devient tellement grande qu'il n'est plus guère possible de l'interrompre, d'autant plus que de faibles variations de température déterminent d'importantes variations de la vitesse de réaction.

La réaction d'oxydation d'hydrocarbures saturés se fait en phase gazeuse (p = 7-10 atm et t = 330-370 °C) aussi bien en l'absence de catalyseur qu'en sa présence. C'est ainsi que dans un des schémas de la synthèse du méthanol à partir du gaz naturel, le mélange gazeux initial sera constitué de 9 parties de méthane pour 1 partie d'oxygène — 9 : 1 en présence de cuivre électrolytique granuleux. La réaction se fait dans un réacteur à la température de 475 °C environ et sous pression de 180 atm. L'oxydation catalytique permet de mieux régler la composition finale des produits obtenus.

Un procédé particulièrement intéressant a été mis au point pour obtenir une solution aqueuse de formol par oxydation directe du gaz naturel par l'oxygène de l'air. La réaction n'exigeant pas pour se produire de pression trop élevée, il sera possible d'utiliser comme catalyseur l'oxyde d'azote, obtenu au cours de l'oxydation catalytique de l'ammoniac. Ce procédé est d'autant plus économique que le formol obtenu de 33 à 40 % de concentration étant très pur ne nécessitera aucune rectification.

Par oxydation d'hydrocarbures à poids moléculaire plus élevé, tels que: éthane, propane, butane et pentane, on obtient des produits de grande importance industrielle. C'est ainsi que par oxydation de l'éthane on pourra obtenir entre autres de l'alcool éthylique:

$$2C_2H_6 + O_2 \longrightarrow 2C_2H_5OH.$$

Dans les conditions envisagées (p = 100 atm et t = 270-280 °C), les produits de la réaction seront constitués de 29 % d'alcool éthylique, de 42 % d'alcool méthylique et de 21 % d'acétaldéhyde.

Par oxydation en phase gazeuse (8 volumes de gaz pour 2 volumes d'air; p = 7 atm et t = 450 °C et en l'absence de tout catalyseur), d'hydrocarbures à poids moléculaire plus élevé encore, on obtient toute une série de produits différents.

Au cours de ces dernières années, on constate une tendance un peu générale à modifier les installations existantes pour un travail d'oxydation par oxygène pur. Dans ce cas les rendements augmentent de 30 % environ, les installations deviennent moins encombrantes et les frais d'énergie se trouvent être diminués du fait que le volume des gaz à transporter est devenu moindre.

Tableau 25

Rendements de produits obtenus par oxydation d'hydrocarbures saturés par l'oxygène de l'air

Produits	Rendements en g/kg à partir du:		
	Propane	*n*-Butane	Isobutane
Acétaldéhyde	165	180	92
Formol	180	190	120
Alcool méthylique	144	123	74
Solvant mixte	43,5	72	73
Acétone	11,9	24	144
Rendement total	544,4	589	503

Ce procédé est surtout utilisé pour la synthèse des acides gras des alcools supérieurs, des détergents et des surfactants, par oxydation des hydrocarbures paraffiniques à longue chaîne à 18-30 atomes de carbone (paraffine).

Les détergents sont utilisés en quantité considérable aussi bien pour les besoins domestiques que pour les usages industriels: industrie textile, construction de machines, pour l'enrichissement des minerais, le forage des roches, en agriculture, pour la préparation de solutions toxiques contre les parasites des cultures et les mauvaises herbes.

Le savon ordinaire ne peut être employé dans les bains acides en usage dans l'industrie textile; il ne mousse pas et ne nettoie pas dans l'eau de mer; d'ailleurs, même dans l'eau ordinaire près du quart du savon est perdu pour le nettoyage car il sert à adoucir les eaux calcaires.

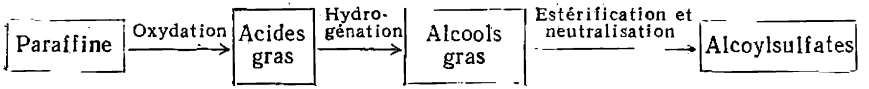
Tous ces défauts, joints aux besoins en graisses alimentaires, ont contribué au développement considérable de l'industrie chimique des détergents synthétiques possédant les propriétés beaucoup plus étendues que celles du savon, et le pouvoir détergent de 2 à 3 fois supérieur.

On compte aujourd'hui dans divers pays des centaines de marques commerciales des détergents que lancent chaque année sur le marché l'industrie chimique, cependant on peut les classer tous en 4 groupes principaux: 1) alcoylsulfates ou sulfoesters; 2) alcoylarylsulfonates, parmi lesquels dominent les alcoylbenzosulfonates (ou sels de l'acide alcoylbenzoformique); 3) alcoylsulfonates ou sels des acides gras sulfoniques et 4) détergents non ionogènes (produits résultant de l'action de l'oxyde d'éthylène sur les substances organiques hydrophiles possédant de l'hydrogène actif, par exemple, alcools supérieurs, phénols et dérivés).

A la différence des savons gras, les détergents nettoient aussi bien en milieu neutre qu'en milieu acide; ils sont facilement éliminés après usage; ils n'ont pas d'action nuisible sur la qualité de la teinture et ne détériorent pas le textile.

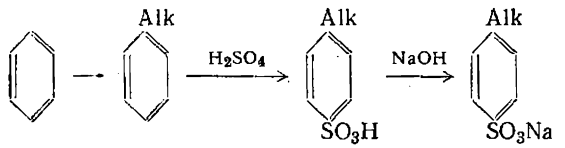
Les détergents synthétiques se présentent soit à l'état solide, sous forme de granules ou de poudre, soit à l'état liquide. Ils peuvent être employés soit seuls, soit en mélange avec le savon gras.

Les alcoylsulfates primaires $R - CH_2 - OSO_3Na$ sont préparés d'après le schéma suivant:



En France, en Grande-Bretagne et ailleurs, on utilise plutôt les alcoylsulfates secondaires $\begin{matrix} R' \\ R \end{matrix}\!\!>\!CH - OSO_3Na$, connus sous le nom de *tipol*, obtenus par sulfatation des hydrocarbures non saturés ou oléfines.

Les alcoylarylsulfates sont obtenus par alcoylation du benzène par les tétramères du propylène suivie de la sulfatation par l'acide sulfurique et neutralisation par la soude caustique:



Benzène — Alcoylbenzène — Alcoylbenzène-acide sulfurique — Alcoylarylsulfonate

La préparation des alcoylsulfonates (mersolates) $R - SO_3Na$ se fait par sulfochloruration des hydrocarbures saturés (de la série grasse) à chaîne ayant de 12 à 18 atomes de carbone sous l'effet de rayons ultraviolets (réaction en chaîne typique).

Le mersolate de sodium est obtenu en partant de la cogazine, une des fractions d'un carburant synthétique ou à partir de la fraction correspondante des pétroles paraffinés (point d'ébullition 250-300 °C). La formation des monosulfochlorures en partant des hydrocarbures saturés se fait suivant la réaction:

$$C_nH_{2n+2} + SO_2 + Cl_2 \longrightarrow C_nH_{2n+1}SO_2Cl + HCl.$$

Les sulfochlorures sont ensuite neutralisés par les solutions aqueuses alcalines et l'on obtient finalement les sulfonates (mersolates):

$$C_nH_{2n+1}SO_2Cl + 2NaOH \longrightarrow C_nH_{2n+1}SO_3Na + NaCl + H_2O.$$

La réaction de sulfochloruration se fait dans un réacteur dont les parois intérieures sont doublées de matière antiacide (par exemple, le vinyplaste) et muni intérieurement d'un grand nombre de tubes

en verre garni chacun d'une lampe à mercure. Le mélange gazeux d'anhydride sulfureux et de chlore dans le rapport de 1, 1 : 1 est injecté dans la partie inférieure de l'appareil remplie d'hydrocarbures liquides recyclés. La réaction dure, suivant la quantité de sulfochlorure obtenue 4-18 heures, sous pression atmosphérique et à la température de 25-30 °C (la réaction est exothermique et le mélange est refroidi sur des réfrigérants).

Les détergents non ionogènes sont préparés par condensation de l'oxyde d'éthylène, de l'oxyde de propylène, d'époxydes, etc... avec des composés renfermant de l'hydrogène actif (alcoylphénols, alcools gras, acides gras).

b) Chloruration

La chloruration est un procédé important de traitement des hydrocarbures paraffiniques réalisé par des méthodes photochimiques,

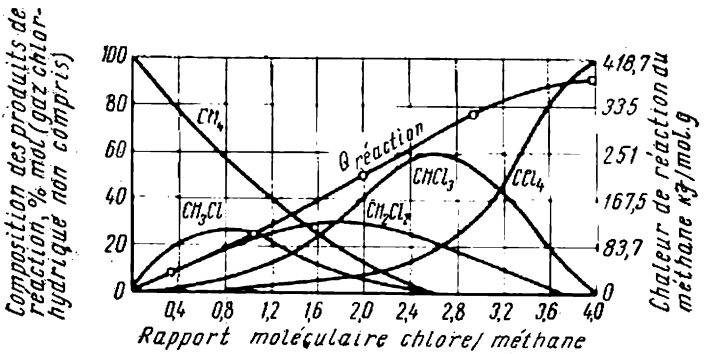


Fig. 150. Composition des produits de la chloruration du méthane et chaleur de réaction en fonction du rapport volumétrique chlore/méthane

catalytiques ou thermiques. Il existe un grand nombre de catalyseurs pouvant produire soit des réactions de chloruration homogènes (chlorure de nitrosyle, chlorure de sulfuryle, vapeurs d'hexachloréthane, mélange d'anhydride sulfureux et de chlore, etc...), soit des réactions en phases hétérogènes (Cu, Sn, Bi, Ti, Al, Fe à l'état métallique et leurs chlorures: $CuCl_2$, $FeCl_3$, $SnCl_5$, charbon activé, etc...)

La chloruration du méthane par substitution successive de ses atomes d'hydrogène par le chlore, donnera un mélange de 4 dérivés (fig. 150):

Chlorure de méthyle $CH_4 + Cl_2 \longrightarrow CH_3Cl + HCl$

Chlorure de méthylène $CH_3Cl + Cl_2 \longrightarrow CH_2Cl_2 + HCl$

Chloroforme $CH_2Cl_2 + Cl_2 \longrightarrow CHCl_3 + HCl$

Tétrachlorure de carbone $CHCl_3 + Cl_2 \longrightarrow CCl_4 + HCl$

En modifiant les conditions de la réaction, la composition du mélange initial, les conditions de la chloruration, on arrive à diriger à volonté la réaction dans le sens de la formation de l'un ou de l'autre des dérivés de chlore. C'est ainsi que les chlorures de méthyle et de méthylène sont obtenus en présence d'un excès de méthane (le rapport méthane/chlore 3 : 1 = 8 : 1), à la température de 400-450 °C. Par contre, si la température dépasse 500-550 °C on aura une explosion avec formation de carbone et de gaz chlorhydrique :

$$CH_4 + 2Cl_2 \longrightarrow C + 4HCl + 292 \text{ kJ}.$$

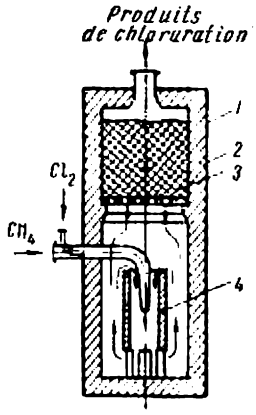


Fig. 151. Schéma de l'appareil pour la chloruration du méthane : *1* — corps en acier ; *2* — réfractaire en chamotte ; *3* — remplissage (anneaux en porcelaine) ; *4* — cylindre intérieur en céramique

Par la présence dans le mélange de réaction d'un excès de méthane on résoud en même temps le problème de l'élimination de la chaleur de la zone de réaction.

La chloruration se fait dans des réacteurs de différents modèles, dont l'un est représenté sur la figure 151. Le corps en acier est doublé intérieurement de briques réfractaires en chamotte. Dans sa partie supérieure l'appareil est muni de remplissage *3* sous forme d'anneaux en porcelaine. Après avoir préalablement réchauffé l'appareil en y faisant brûler des gaz combustibles (mélange de méthane et d'air) dont la chaleur sera absorbée par la couche réfractaire et la matière de remplissage, on y fait arriver, par le tuyau en céramique *4*, le mélange gazeux initial réchauffé préalablement jusque vers 120-250 °C. Les produits de la réaction sont évacués par la partie supérieure de l'appareil et dirigés vers la tour de fractionnement. Le lavage par l'eau élimine tout d'abord le gaz chlorhydrique qui donnera un acide chlorhydrique de commerce à forte concentration. Ensuite, après neutralisation par la solution de soude caustique et séchage par congélation, le gaz est comprimé et liquifié par le procédé de la congélation rapide. Les dérivés chlorés seront ensuite séparés du mélange par rectification. Le méthane qui n'a pas réagi, ainsi que le gaz chlorhydrique, sont retournés dans l'appareil.

Dans l'industrie on utilise également la réaction qui se fait en deux temps. Tout d'abord par chloruration thermique en phase gazeuse on obtient CH_3Cl et CH_2Cl_2, ensuite, par chloruration photochimique de CH_2Cl_2 en phase liquide on obtient du $CHCl_3$ et CCl_4.

Les dérivés chlorés du méthane sont connus comme les solvants des graisses, des cires, des paraffines, des résines, du caoutchouc ; ils résistent tous à l'action de la chaleur et sont utilisés dans beaucoup d'industries.

Parmi les nombreux dérivés du méthane et de l'éthane les plus intéressants sont ceux du groupe des fréons, dont le dichlorodifluorométhane CF_2Cl_2 — gaz non combustible, peu toxique, non corrosif, est largement employé dans les installations du froid comme frigorigène.

4. Synthèses à base des oléfines et des dioléfines

Etant donné leur grande réactivité l'éthylène $CH_2 = CH_2$, le propylène $CH_3 — CH = CH_2$, le butylène $CH_3 — CH_2 — CH = CH_2$, le butadiène (divinyle) $CH_2 = CH — CH = CH_2$ sont des composés fort importants pour l'industrie de la synthèse organique. Parmi les nombreuses réactions des oléfines, les plus intéressantes sont celles de polymérisation, de chloruration, d'oxydation, d'hydrogénation, de synthèse par oxydation, etc...

a) Chloruration des hydrocarbures. Préparation du glycérol

La chloruration des oléfines est réalisée par addition du chlore à une double liaison (préparation du dichloréthane, réaction d'hydrochlorination). C'est ainsi que par chloruration de l'éthylène, en plus du dichloréthane

$$CH_2 = CH_2 + Cl_2 \longrightarrow CH_2Cl — CH_2Cl + 201 \text{ kJ}$$

il y a formation du trichloréthane, du tétrachloréthane et de polychlorures supérieurs.

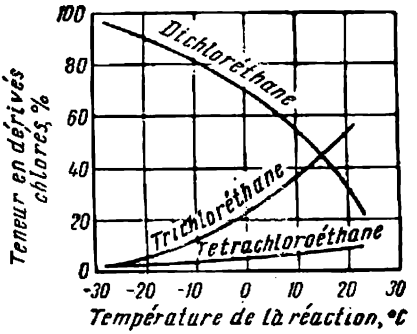


Fig. 152. Composition des produits de la chloruration de l'éthylène en fonction de la température

La réaction se passe au sein du dichloréthane liquide lequel dissout aussi bien le chlore que l'éthylène, assurant ainsi une meilleure élimination de la chaleur de la zone de réaction. Une élévation de température déterminera la vitesse de réaction plus rapide vers la formation des dérivés chlorés supérieurs (fig. 152). Afin de réduire la possibilité de formation de produits secondaires, le mélange gazeux initial est additionné de 2 % d'oxygène qui empêchera la substitution d'un atome d'hydrogène par un atome de chlore, interrompant, pour ainsi dire, la réaction en chaîne et permettant de mener la réaction à la température 20-30 °C tout en conservant un rendement convenable de la réaction.

La réaction se fait soit à l'intérieur d'un réacteur muni d'un agitateur, soit dans une colonne à barbotage. Le chlore et l'éthylène, ce dernier légèrement en excès par rapport au chlore (5-10 %), soigneusement desséchés afin d'éviter toute action corrosive sur le métal de l'appareil, sont envoyés séparément dans la partie inférieure de

la tour *2* en barbotant à travers une couche de dichloréthane (fig. 153). Le dichloréthane en excès s'écoule dans le tank intermédiaire *3* d'où une partie sera reprise par la pompe *4* et remise en circulation dans la tour après avoir traversé le réfrigérant *5*. Par conséquent, la température de la réaction est maintenue à un niveau convenable par une recirculation du dichloréthane refroidi. Les gaz d'échappement formés de vapeurs de dichloréthane, de gaz chlorhydrique et d'éthylène qui n'a pas eu le temps de réagir, sont envoyés dans le condenseur

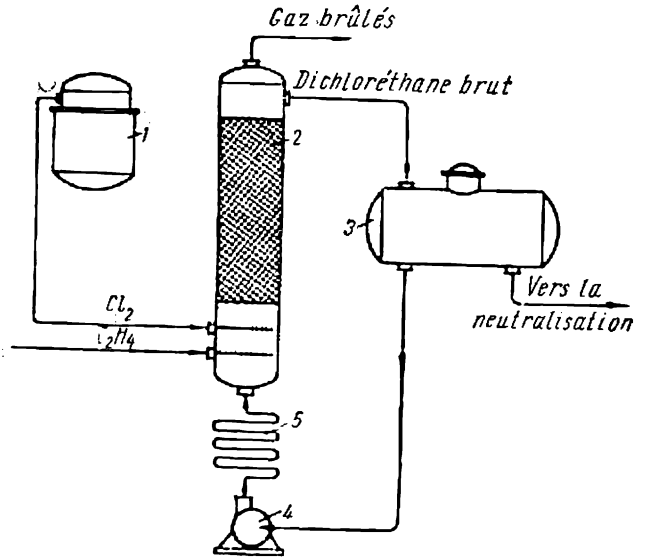


Fig. 153. Schéma de la production du dichloréthane: *1* — réservoir à chlore; *2* — colonne à barbotage avec remplissage; *3* — tank de réception; *4* — pompe; *5* — réfrigérant

pour récupérer par condensation vers — 15 °C le dichloréthane qui sera ensuite dirigé dans le tank intermédiaire *3*, tandis que les autres gaz, après lavage par l'eau pour éliminer le gaz chlorhydrique, sont rejetés dans l'atmosphère. Le dichloréthane brut sera ensuite débarrassé des impuretés par les opérations de neutralisation, de séchage et de rectification.

Le dichloréthane est un produit bon marché, bon solvant des graisses, des cires, des résines et du caoutchouc, peu volatil et relativement peu inflammable, constitue un demi-produit important pour la fabrication du caoutchouc et des matières plastiques. On l'utilise en agriculture pour lutter contre les ennemis des cultures (insectes, champignons, bactéries) sous forme de fumigation. Etant très toxique, il devra être employé avec toute précaution nécessaire.

Par décomposition du gaz chlorhydrique en présence du charbon activé vers 480-520 °C (pyrolyse catalytique) on obtient du chlorure de vinyle:

$$CH_2Cl-CH_2Cl \longrightarrow CH_2=CHCl+HCl.$$

La préparation de ce corps monomère d'une importance toute particulière pour l'industrie des matières plastiques, peut être réalisée également par d'autres procédés tels que: hydrochloruration de l'acétylène (t = 150-180 °C) $CH \equiv CH + HCl \rightarrow CH_2 = CHCl +$ + 184 kJ; par chloruration de l'éthylène ($t \approx 400$ °C) et enfin par déshydrochloruration du dichloréthane par une solution alcoolique de soude ($t \approx 75$ °C; p = 2,5 atm):

$$CH_2Cl-CH_2Cl+NaOH \longrightarrow CH_2=CHCl+NaCl+H_2O.$$

A partir du chlorure de vinyle on obtient du polychlorure de vinyle, résine servant de matière première pour la fabrication des matières plastiques (vinyplaste, plasticat, plastiques expansés), des simili-cuirs et des fibres synthétiques (chlorine, fibrovile, etc...).

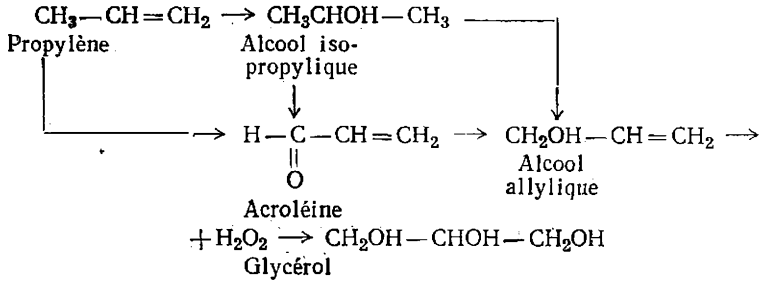
La chloruration du propylène est le premier stade de la fabrication du glycérol. La réaction est réalisée vers 500-530 °C en présence d'un volume de propylène égal de 5 à 7 fois à celui du chlore. Il se forme alors le produit de substitution d'un atome d'hydrogène par un atome de chlore: le chlorure d'allyle à liaison double non saturée:

$$CH_2=CHCH_3+Cl_2 \longrightarrow CH_2=CHCH_2Cl+HCl.$$

Après distillation le chlorure d'allyle (rendement $\simeq$ $\simeq$ 80 %) est hydrolysé (t = 150-160 °C; p = 14-15 atm) par la solution à 5 % de soude. Les produits de l'hydrolyse sont ensuite séparés; l'alcool allylique $CH_2OH - CH = CH_2$ sous l'action de l'acide hypochloreux (dans la tour à la température de 15 °C) se transforme en monochlorhydrine de glycérol $CH_2OH - CHOH - CH_2Cl$ et en dichlorhydrine de glycérol $CH_2OH - CHCl - CH_2Cl$.

Après neutralisation la monochlorhydrine et la dichlorhydrine de glycérol sont hydrolysées par un excès de 3 % de bicarbonate de sodium (t = 150 °C), le glycérol obtenu est d'abord concentré par évaporation de son eau libre, puis raffiné par une double distillation.

Un nouveau procédé de synthèse du glycérol à partir du propylène a été mis au point suivant la réaction:



L'eau oxygénée et l'acétone nécessaires à l'oxydation catalytique de l'alcool allylique sont obtenues à partir de l'alcool isopropylique. Le glycérol est largement utilisé dans l'industrie. Etant donné que jusqu'à maintenant le glycérol était fabriqué par hydrolyse des graisses, le procédé de fabrication par synthèse permettra ainsi d'économiser des milliers de tonnes de graisses alimentaires.

b) Oxydation

Un des plus importants dérivés de l'éthylène est l'oxyde d'éthylène qui, à son tour, servira de point de départ à toute une série de produits intéressants: éthylène-glycol, éthanolamine, hydrine halogénée, dioxanes, acrylonitriles, acétaldéhydes, produits toxiques, détergents, solvants, etc... L'oxyde d'éthylène est obtenu soit par action de la soude sur l'éthylène chlorhydrine:

$$CH_2Cl-CH_2OH+NaOH \longrightarrow H_2C\underset{O}{\diagup\diagdown}CH_2+NaCl+H_2O,$$

soit par oxydation directe de l'éthylène en présence d'argent se trouvant soit à l'état d'une couche immobile, soit en suspension. A côté de la réaction principale:

$$CH_2=CH_2+0{,}5\ O_2 \longrightarrow CH_2\underset{O}{\diagup\diagdown}CH_2+138\ kJ$$

on aura une réaction d'oxydation totale de l'éthylène fortement exothermique:

$$CH_2=CH_2+3O_2 \longrightarrow 2CO_2+2H_2O+1410\ kJ.$$

La réaction d'oxydation directe de l'éthylène se fait en 2 temps (fig. 154).

Après avoir été convenablement débarrassé des impuretés: soufre, arsenic, halogènes, acétylène et hydrocarbures supérieurs, le mélange d'acétylène et d'air dans le rapport de 1 : 9 est envoyé, à l'aide du compresseur dans l'espace tubulaire du réacteur *1*, où le mélange sera d'abord réchauffé, puis passera dans la partie supérieure de l'appareil où se trouve placé le catalyseur, avec une vitesse suffisante pour mettre celui-ci à l'état de suspension. La température à l'intérieur du réacteur est maintenue aux environs de 370 °C. L'excès de chaleur est éliminé à l'aide du serpentin *2*.

Le mélange gazeux constitué par 50 % d'oxyde d'éthylène, d'air et d'éthylène qui n'a pas réagi, passe d'abord à travers le remplissage formé d'anneaux de Raschig dont le rôle est de retenir le catalyseur en suspension, puis dans le réfrigérant *3* et enfin entre dans l'absorbeur *4* où l'oxyde d'éthylène est extrait par l'eau, tandis que les gaz qui n'ont pas réagi sont envoyés par le compresseur *5* dans le réacteur de deuxième temps *6*. Dans ce deuxième réacteur, à température de 560 °C, le mélange gazeux est oxydé (taux de transfor-

mation 70-80 %) et, après avoir traversé le réfrigérant *7* est dirigé dans l'absorbeur *8* pour la récupération de l'oxyde d'éthylène.

La solution aqueuse d'oxyde d'éthylène est recueillie au bas des absorbeurs *4* et *8* et rassemblée dans le tank *9* d'où elle sera ensuite reprise et envoyée, en passant à travers le réfrigérant *10* dans la tour de fractionnement *11*. L'eau recueillie au bas de cette tour après avoir traversé l'échangeur de chaleur *10* est utilisée pour arroser intérieurement les absorbeurs *4* et *8*, tandis que le mélange vapeur

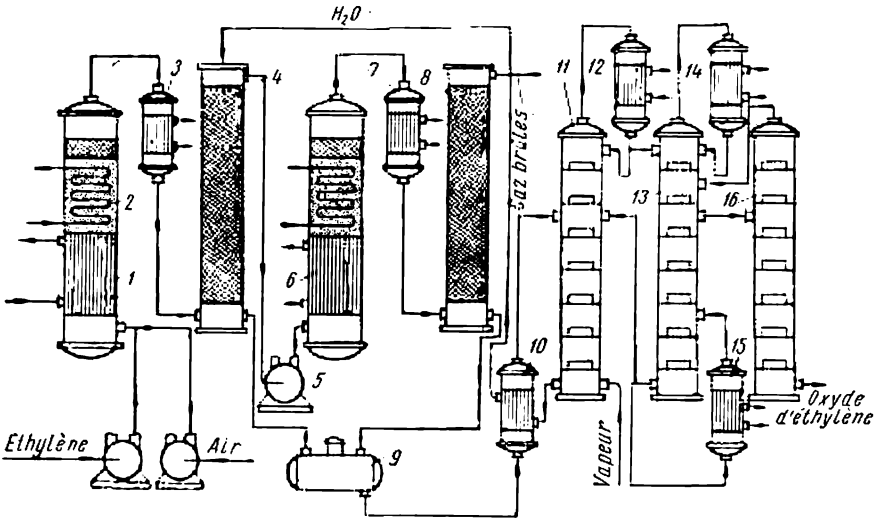


Fig. 154. Schéma de la fabrication d'oxyde d'éthylène: *1, 6* — appareils de catalyse; *2* — serpentin; *3, 7* — réfrigérants tubulaires; *4, 8* — absorbeurs; *5* — compresseur; *9* — tank de garde; *10* — échangeur de chaleur; *11, 13, 16* — colonne à barbotage; *12, 14* — déflegmateurs; *15* — bouilleur

d'eau+gaz, après avoir passé par le déflegmateur *12* est dirigé dans la colonne de rectification *13*. La rectification finale de l'oxyde d'éthylène est réalisée dans la colonne *16* et le produit pur, oxyde d'éthylène à 99,5 %, est retiré au bas de la colonne.

Par action de l'ammoniac sur l'oxyde d'éthylène on obtient de l'éthanolamine utilisé pour la purification des gaz, la préparation de l'acrylonitrile, d'émulsifiants, de plastifiants, de détergents, etc...

La préparation de l'a c r y l o n i t r i l e à partir de l'oxyde d'éthylène se fait suivant les réactions:

$$\underset{\diagdown O \diagup}{CH_2-CH_2} + HCN \longrightarrow \underset{\text{éthylènecyanhydrine}}{CH_2OH-CH_2CN}$$

$$CH_2OH-CH_2CN \longrightarrow CH_2=CHCN+H_2O.$$

Par hydratation de l'oxyde d'éthylène ou par hydrolyse du dichloréthane et de l'éthylène-chlorhydrine on obtient de l'éthylène-glycol utilisé pour la fabrication de plastifiants, de résines alkydes, de lubrifiants pour frein hydraulique, de fibres synthétiques connues sous le nom de lavssan ainsi que de liquides antigels. On compte plus de 140 produits préparés à base d'éthylène-glycol.

L'oxydation catalytique du propylène par l'oxygène de l'air donne de l'acroléine, substance douée d'une grande activité chimique et dont le rôle dans l'industrie de la synthèse organique devient de plus en plus important et, tout particulièrement pour la synthèse du glycérol en partant de l'alcool allylique.

c) Fabrication de l'alcool éthylique par hydratation

Les procédés par hydratation des hydrocarbures oléfiniques sont très utilisés pour la préparation de l'alcool éthylique, isopropylique, etc... A l'heure actuelle, parmi tous les produits organiques préparés par synthèse la fabrication de l'alcool éthylique occupe la première place.

L'alcool synthétique est très largement utilisé pour la fabrication du caoutchouc synthétique, du celluloïd, de la soie artificielle, de médicaments, de parfums, du DDT, de la poudre sans fumée, en tant que solvant et comme produit de base pour la synthèse d'un grand nombre de produits divers.

L'hydratation de l'éthylène est réalisée par les deux procédés suivants: soit par l'acide sulfurique (hydratation sulfurique), soit par action directe de la vapeur d'eau sur l'éthylène gazeux en présence du catalyseur (hydratation catalytique en phase gazeuse).

L'hydratation sulfurique, découverte par Boutlérov, se fait suivant les 4 réactions successives:

1) absorption de l'éthylène par l'acide sulfurique avec formation de l'alcoylsulfate:

$$C_2H_4 + H_2SO_4 \rightleftarrows C_2H_5OSO_3H$$

$$C_2H_5OSO_3H + C_2H_4 \rightleftarrows (C_2H_5O)_2SO_2,$$

2) hydrolyse de l'éthylène et du diéthylsulfate:

$$C_2H_5OSO_3H + H_2O \rightleftarrows C_2H_5OH + H_2SO_4$$

$$(C_2H_5O)_2SO_2 + 2H_2O \rightleftarrows 2C_2H_5OH + H_2SO_4,$$

3) extraction de l'alcool suivie de sa rectification,

4) concentration de l'acide sulfurique.

La fraction de gaz formée au cours du fractionnement du pétrole et constituée du mélange d'éthylène et d'éthane, après compression jusqu'à 15-20 atm est envoyée dans la partie inférieure de la tour d'absorption à plateaux *1* dont les parois sont garnies de briques

antiacides et les plateaux remplis d'acide (fig. 155). L'acide concentré (97-98 % H_2SO_4) arrive par le haut de la tour sous forme de pluie. L'absorption de l'éthylène par l'acide sulfurique se fait avec un grand dégagement de chaleur qui doit être constamment éliminée de façon à ce que la température à l'intérieur de la tour ne dépasse pas 80-90 °C.

La réaction entre l'éthylène et l'acide sulfurique se fait en 2 temps: 1) dissolution de l'éthylène dans l'acide sulfurique et 2) réaction

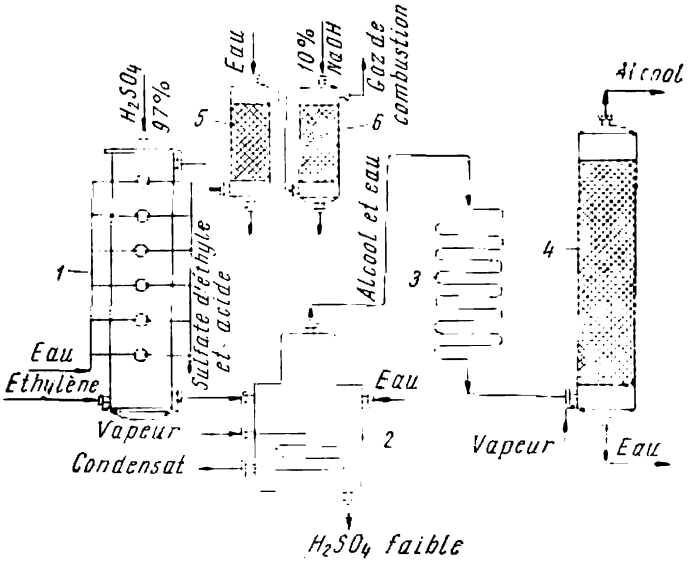


Fig. 155. Schéma de la fabrication d'alcool éthylique par le procédé d'hydratation sulfurique de l'éthylène: *1* — tour de réaction à plateaux; *2* — hydrolyseur; *3* — réfrigérant; *4* — colonne de rectification; *5, 6* — scrubbers

chimique entre les deux corps avec formation de l'éthylsulfate. La première phase du processus évolue beaucoup plus lentement que la seconde; par conséquent, la vitesse de l'ensemble du processus étant fonction de la première phase, c'est-à-dire de la dissolution de l'éthylène dans l'acide, pour accroître cette vitesse il faudra augmenter la surface de séparation entre les deux corps et prolonger leur durée de contact.

Les gaz non absorbés, constitués surtout d'impuretés sont éliminés de la tour dans les scrubbers *5* et *6* où ils seront lavés à l'eau et dans une solution à 10 % de soude, tandis que la solution sulfurique s'écoulera dans l'hydrolyseur *2* où elle sera diluée avec de l'eau jusqu'à une teneur de 50 % H_2SO_4. La température à l'intérieur de l'hydrolyseur est maintenue entre 70 et 90 °C, température tout à fait suffisante pour assurer la vitesse de réaction convenable et la

saponification des ethylsulfates assez complète. Par hydrolyse, sous pression 8-9 atm il se forme non seulement de l'alcool, mais aussi de l'éther :

$$(C_2H_5O)_2SO_2 + C_2H_5OH \rightarrow C_2H_5HSO_4 + C_2H_5OC_2H_5.$$

Les vapeurs d'alcool et d'eau, contenant une certaine quantité d'acide sulfurique sont, après neutralisation par la solution alcaline et passage dans le réfrigérant *3*, où elles se condensent, envoyées dans la colonne de rectification *4*, où l'alcool est rectifié et purifié.

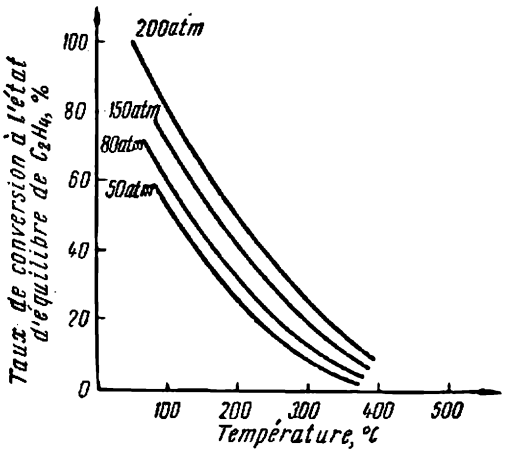


Fig. 156. Taux de conversion à l'état d'équilibre de l'éthyle en alcool en fonction de la température et de la pression

L'acide sulfurique faible est repris de l'hydrolyseur pour être débarrassé des impuretés résineuses et concentré par évaporation partielle de son eau, après quoi il sera retourné dans la tour d'absorption *1*. La préparation d'une tonne d'alcool nécessite l'utilisation de près de 2 t d'acide concentré qui devront, ensuite, être évaporés sous forme de 4 t d'acide dilué. La manipulation d'une telle quantité d'acide sulfurique complique considérablement le processus, d'autant plus que le liquide est très corrosif et crée des conditions de travail fort pénibles. Rendement : une tonne d'éthylène donne 1,2 t d'alcool rectifié et près de 100 kg d'éther éthylique.

Etant donné les inconvénients du procédé précédent, celui-ci tend à être abandonné au profit du procédé d'hydratation catalytique en phase gazeuse.

L'hydratation est une réaction d'équilibre exothermique :

$$C_2H_4 + H_2O \rightleftarrows C_2H_5OH + 45{,}6 \text{ kJ}.$$

D'après les données thermodynamiques représentées sur la figure 156, on voit que pour déplacer l'équilibre dans le sens de l'hydratation de l'éthylène, il suffira d'abaisser la température et d'accroître la pression ; cependant à des températures inférieures à 280 °C la vitesse de la réaction sera très faible, tandis qu'en menant la réaction sous des pressions supérieures à 80 atm elle ne devient plus rentable.

A la suite de recherches et d'essais réalisés à l'échelle industrielle, on est arrivé à établir, pour la réaction se faisant entre le gaz éthylène et la vapeur d'eau, les conditions optima suivantes : 1) la température de la réaction 280-290 °C ; 2) la pression d'hydratation 60-

80 atm; 3) la teneur de l'éthylène dans le courant gazeux circulant 80-85 % en volumes; 4) le rapport molaire entre l'eau et l'acéthylène 0,6-0,75 : 1 ; 5) la teneur de l'acide phosphorique dans la pellicule formée à la surface du catalyseur non inférieure à 83 %; 6) la vitesse volumique du courant gazeux de 1800 m^3/m^3 de catalyseur par heure. Par conséquent, en menant le processus dans les conditions ci-dessus indiquées, on obtiendra une solution aqueuse d'alcool avec la teneur d'alcool 15-16 % avec, pour chaque cycle de réaction, un taux de conversion d'éthylène 4-5 % du volume totale d'éthylène.

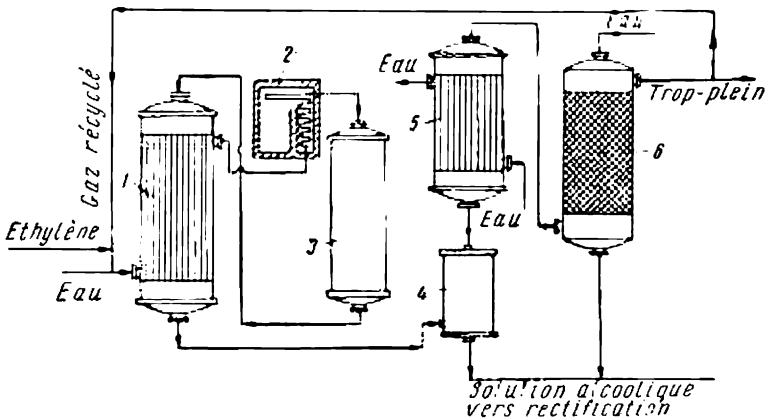


Fig. 157. Schéma de la fabrication de l'alcool éthylique par hydratation catalytique de l'éthylène en présence de vapeur d'eau: *1* — échangeur de chaleur tubulaire; *2* — four; *3* — hydratateur; *4* — réservoir; *5* — réfrigérant; *6* — tour de lavage à remplissage

Les 95 % de tout l'éthylène sont transformés en alcool, quant au reste, il donnera 2 % d'éther diéthylique, 1 % d'acétaldéhyde et 2 % de dimères et de polymères.

La charge de catalyseur peut travailler sans être régénérée pendant une période 500-550 h, après quoi elle devra être réactivée par l'acide phosphorique.

Le procédé par hydratation directe de l'éthylène se fait en plusieurs phases: 1) préparation du mélange gazeux initial, 2) hydratation de l'éthylène, 3) neutralisation des produits gazeux obtenus, 4) récupération de la chaleur provenant des courants recyclés, 5) purification du gaz recyclé. Le processus d'hydratation se fait dans un appareil de contact doublé intérieurement de cuivre rouge. Le processus se fait suivant le schéma de la figure 157.

Après compression l'éthylène est mélangé avec de l'eau et le mélange ainsi formé est envoyé d'abord dans l'échangeur de chaleur *1*, puis dans le four *2* d'où le mélange gazeux, avec la vapeur d'eau à 280 °C, passe dans l'hydratateur *3* contenant le catalyseur solide

placé à une hauteur de 8,5 m. On peut réaliser également le mélange initial par mélange direct de l'éthylène avec de la vapeur d'eau surchauffée sous haute pression (~70 atm).

La chaleur dégagée par les produits de la réaction est d'une part cédée dans l'échangeur de chaleur *1* et, d'autre part, sera utilisée pour évaporer l'alcool de la solution alcoolique, se trouvant dans le réservoir *4*, et sera ensuite refroidie dans le réfrigérant *5*. Finalement, les vapeurs d'alcool seront éliminées du mélange gazeux par lavage dans la tour de lavage *6*; l'éthylène qui n'a pas réagi au cours du premier cycle est retourné, après compression, dans l'hydratateur, tandis que l'alcool brut est soumis à la rectification.

d) Fabrication du 1,3-butadiène (divinyle)

Pour préparer le divinyle par le procédé Lébédiev on utilise de l'alcool à 85 % préalablement débarrassé des huiles de fusée, de l'alcool méthylique, etc... Le divinyle est obtenu par des réactions de déshydratation, de déshydrogénation et de condensation des vapeurs d'alcool au contact du catalyseur spécial suivant l'équation totale:

$$2C_2H_5OH \longrightarrow CH_2=CH-CH=CH_2+H_2+2H_2O-Q.$$

D'après cette équation, nous voyons que la formation du divinyle est favorisée par la diminution de pression et l'élévation de température.

Le rendement théorique du divinyle à partir de l'alcool à 100 % est de 58,7 %. La quantité de chaleur nécessaire pour décomposer 1 kg d'alcool absolu est près de 920 kJ.

Le processus comprend les phases suivantes: 1) évaporation de l'alcool, 2) décomposition catalytique des vapeurs d'alcool, 3) extraction et purification du divinyle, 4) régénération et addition de catalyseur frais.

L'alcool est d'abord évaporé, puis ses vapeurs sont réchauffées et envoyées, à la température de 180-200 °C, dans le surchauffeur du four de contact où elles seront encore portées jusqu'à 370-400 °C. La réaction catalytique a lieu vers 370-385 °C.

La principale réaction du processus consiste à décomposer l'alcool dans le four de contact (fig. 158) en présence du catalyseur. Le four, de forme circulaire (H = 6,6 m; D = 6,5 m), est recouvert intérieurement de briques réfractaires formant un espace circulaire étroit, le foyer *1*, dans lequel, à l'aide de l' injecteur *2* sont brûlés les carburants liquides ou gazeux. Par les tuyaux *3* les gaz de combustion sont évacués d'abord dans le surchauffeur *8*, puis dans l'espace intérieur du four *4* sur le pourtour duquel sont disposées des cornues *5* (16 ou 24 par four) remplies de catalyseur. La sortie du catalyseur se fait par la tubulure située à la partie inférieure de chaque cornue. Le remplissage d'anneaux en porcelaine disposé dans les parties inférieure et supérieure de chaque cornue empêchera le catalyseur de tomber dans la partie effilée de la cornue et réduira ainsi les pertes

de catalyseur sous forme de poussières entraînées par les gaz de contact.

Les gaz de combustion sortant du four et du surchauffeur passent d'abord dans les carneaux et de là sont rejetés dans l'atmosphère.

Les gaz de contact de toutes les cornues de chacun des fours sont rassemblés dans le collecteur *10* et ensuite sont envoyés, à la température de 360 °C, dans l'atelier de condensation et de rectification après avoir au préalable traversé les chaudières à chaleur perdue où ils sont refroidis jusqu'à 180 °C.

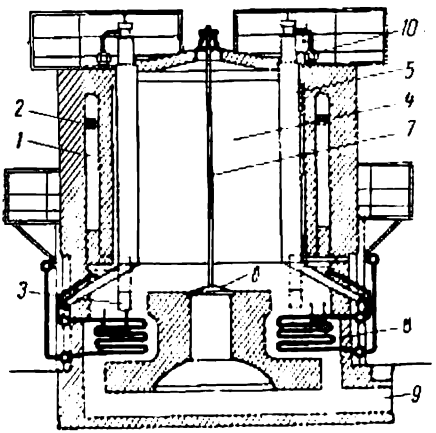


Fig. 158. Four de contact pour la préparation du butadiène à partir de l'alcool éthylique: *1* — foyer; *2* — gicleur; *3* — tuyau; *4* — moufle; *5* — cornue; *6* — obturateur; *7* — ventilation; *8* — surchauffeur à serpantin; *9* — carneau; *10* — collecteur des gaz de contact

Etant donné que la décomposition catalytique de l'alcool est accompagnée d'un grand nombre de réactions secondaires, les produits de la réaction contiendront donc plus de 30 composés divers: alcools supérieurs, hydrocarbures, esters, acétaldéhyde, eau, etc... La condensation des gaz de contact se fait à pression réduite de 100-55 mm Hg par refroidissement par l'eau et par saumure dans des condenseurs groupés en série. Au cours de cette opération, la plupart des impuretés se condense, ainsi que l'alcool qui n'a pas réagi et qui sera ramené dans le circuit. Le divinyle, dont la température d'ébullition est de —4,5 °C est absorbé par un absorbant qui, dans ce cas, sera l'alcool éthylique, d'où il sera ensuite extrait par rectification et, après purification, envoyé vers les réactions de polymérisation. A l'heure actuelle, on utilise plusieurs procédés pour obtenir les demi-produits nécessaires à la synthèse du caoutchouc. Parmi ces procédés les plus intéressants sont ceux qui utilisent le butane ou le butylène fournis par le fractionnement des gaz du pétrole et qui, par déshydrogénation catalytique, donneront le divinyle, à partir duquel on prépare le caoutchouc.

5. Synthèses à base de l'acétylène

a) Fabrication de l'acétylène

Parmi les hydrocarbures gazeux, l'acétylène occupe une place spéciale. En effet, les applications de l'acétylène sont particulièrement nombreuses et variées.

En brûlant le mélange d'acétylène et d'oxygène on obtient des températures fort élevées, jusqu'à 3200 °C, utilisées pour la coupe et la soudure des métaux, ainsi que pour le traitement thermique des métaux.

Etant donné que l'acétylène est un composé non saturé, ses molécules réagissent facilement avec un grand nombre de corps donnant de nombreux dérivés jouant un rôle important dans l'industrie.

Aujourd'hui l'acétylène est obtenu par deux procédés: à partir soit du carbure de calcium, soit des hydrocarbures. La préparation de l'acétylène par décomposition du carbure de calcium est réalisée dans des fours à acétylène par le procédé humide ou le procédé sec suivant la réaction:

$$CaC_2 + 2H_2O \longrightarrow C_2H_2 + Ca(OH)_2 + 130 \text{ kJ}.$$

Dans le procédé humide, dit « carbure-eau », le carbure concassé est versé lentement dans l'appareil rempli d'eau, dont le rôle est d'absorber la chaleur dégagée par la réaction. La quantité d'eau est égale à 10 fois environ le poids du carbure. L'installation est très volumineuse et encombrante, en particulier le système d'évacuation des boues et de la circulation d'eau. En outre, le transport, le stockage et l'utilisation du lait de chaux contenant jusqu'à 70 % d'eau, sont des opérations pénibles et coûteuses. Pour ces diverses opérations on utilise généralement des cuves ou des bassins de décantation dans lesquels, à la longue, le lait de chaux s'évapore et la chaux durcit.

Dans le cas du procédé sec, dit « eau-carbure », la quantité d'eau versée sur le carbure est juste suffisante pour produire la réaction et éliminer la chaleur dégagée par évaporation de l'eau en excès.

L'acétylène est préparé de la façon suivante (fig. 159). De la trémie *3*, à fermeture à pale, le carbure de calcium est amené par la vis sans fin *4* vers la sole supérieure du générateur à acétylène *5*, dont la construction est analogue à celle du four de grillage des pyrites (D = 3-5 m; H = 7,5 m; nombre de soles: de 10 à 12). Ce carbure, disposé sur la sole supérieure et abondamment arrosé d'eau, sous l'effet des bras de râblage, descend en un mouvement de spirale par les ouvertures aménagées alternativement au centre et à la périphérie des soles.

En descendant de sole en sole le carbure se trouve mélangé et transformé, pratiquement en totalité (pour 98 %), en acétylène et en oxyde de calcium hydraté. Ce dernier, à l'état de poudre sèche, est évacué de l'appareil par sa partie conique munie d'un agitateur au moyen de la vis sans fin *6*. L'acétylène et les vapeurs d'eau sont ensuite dirigés en même temps que la poussière de chaux à la température voisine de 100 °C dans le scrubber *7* arrosé intérieurement par l'eau. Les gaz y sont refroidis vers 20-30 °C, dépoussiérés et envoyés ensuite vers la purification pour les débarrasser des impuretés: hydrogène phosphoreux (300-600 mg/m^3), hydrosulfure (200-400 mg/m^3), ammoniac.

Le lait de chaux formé dans le scrubber 7 y est constamment évacué par sa partie inférieure dans la cuve de décantation 8. Quant aux boues, elles seront pompées du fond de la cuve et envoyées à l'égout, tandis que l'eau clarifiée sera réutilisée, après passage sur le réfrigérant 9, dans le scrubber 7.

Les gaz sont purifiés par lavage avec une solution aqueuse d'hypochlorite additionnée de chlore actif ou avec la solution sulfurique

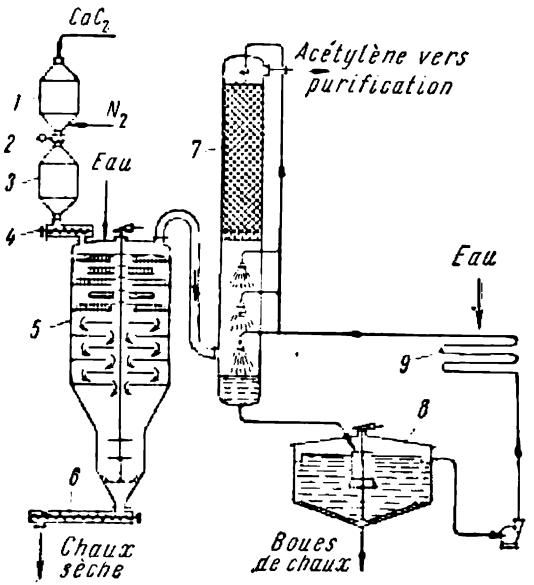


Fig. 159. Schéma de la fabrication de l'acétylène à partir du carbure de calcium : *1* — trémie de distribution ; *2* — fermeture automatique ; *3* — trémie tampon ; *4* — vis sans fin ; *5* — générateur à acétylène ; *6* — vis sans fin pour éliminer la chaux ; *7* — scrubber ; *8* — cuve de décantation ; *9* — réfrigérant

de bichromate de sodium. Après séchage le gaz est prêt à être utilisé pour les réactions de synthèse.

En principe le procédé au carbure est relativement simple, cependant il présente un certain nombre de défauts graves : tout d'abord une dépense élevée d'énergie électrique pour préparer le carbure et, ensuite, la difficulté d'utiliser les sous-produits qui se forment en grande quantité.

Ces dernières années, on a mis au point des procédés industriels plus économiques de fabrication de l'acétylène en partant d'hydrocarbures.

C'est ainsi qu'à partir du méthane ou de ses homologues (de l'éthane, par exemple), l'acétylène est obtenu par les réactions suivantes:

$$2CH_4 \longrightarrow CH \equiv CH + 3H_2 - 381 \text{ kJ}$$

$$C_2H_6 \longrightarrow CH \equiv CH + 2H_2 - 330 \text{ kJ, etc ...}$$

avec une réaction secondaire:

$$CH_4 \longrightarrow C + 2H_2 - 88 \text{ kJ.}$$

Une élévation de température et une baisse de pression favoriseront la réaction. Toutefois à la température 1400-1500 °C l'acétylène et les hydrocarbures deviennent instables et se décomposent facilement en carbone et hydrogène, à moins que l'acétylène ne réagisse avec les autres gaz suivant les réactions:

$$C_2H_2 + 2H_2O \longrightarrow 2CO + 3H_2$$
$$C_2H_2 + 2CO_2 \longrightarrow 4CO + H_2.$$

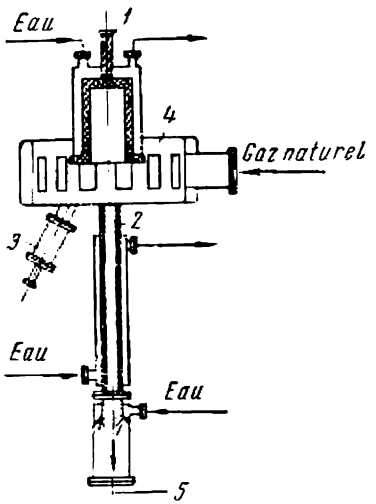


Fig. 160. Réacteur à cracking électrique: *1* — cathode; *2* — anode de mise à la terre; *3* — électrode de démarrage; *4* — chambre de réaction; *5* — sortie des gaz de la réaction

Par contre, à température plus basse, la vitesse de la réaction devient très lente. Par conséquent, pour obtenir, d'une part, des rendements en acétylène élevés et, d'autre part, réduire les réactions secondaires, il suffira de mener le processus avec une grande vitesse volumique des gaz, de façon à ce que ceux-ci ne demeurent à la température supérieure à 1300 °C que pendant quelques millièmes de seconde. Aussitôt après ils devront être très rapidement refroidis afin de prévenir la décomposition de l'acétylène.

Industriellement, l'acétylène est préparé à partir du gaz naturel ou d'hydrocarbures gazeux par les procédés suivants: 1) cracking électrique des hydrocarbures gazeux ou liquides (résines ou résidus lourds du pétrole); 2) cracking thermique et 3) oxydation par pyrolyse.

Le cracking électrique se fait dans le réacteur (fig. 160) dont l'arc est produit par le courant continu entre les électrodes *1* et *2*. Le mélange gazeux initial arrive tangentiellement dans la partie élargie du réacteur en forme d'un cylindre creux en acier *4* avec une grande vitesse (plus de 100 m/s) et sous pression de 1,5 atm, traverse la zone de l'arc (t = 1600 °C) et en sort par un tube étroit, refroidi par de l'eau, constituant l'anode. Les gaz circulent dans le tube avec une très grande vitesse (600 m/s) et leur température à la

sortie du tube tombe à 600 °C; par injection directe d'eau dans le courant gazeux, on arrive à le refroidir rapidement jusqu'à 150 °C (opération dite de la « trempe »). La vapeur d'eau surchauffée qui se forme au cours de cette injection se trouve éliminée avec les gaz de la réaction. L'acétylène est ensuite extrait du mélange par divers solvants: eau, acétone, diméthylformamide, etc... L'amorçage de la

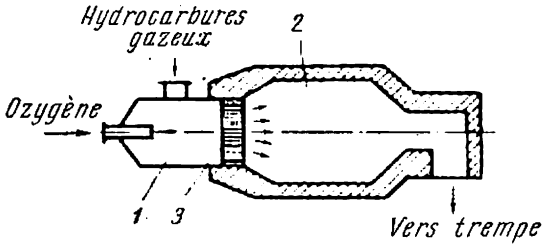


Fig. 161. Four pour le cracking thermique avec oxydation: *1* — chambre de mélange; *2* — chambre de réaction; *3* — multibrûleur

réaction est produit par l'électrode de démarrage *3*. La consommation de courant s'élève à 12 300 kwh par tonne d'acétylène concentré produit.

L'avantage du procédé est qu'il permet de traiter non seulement le méthane naturel, mais aussi ses homologues gazeux.

Le cracking thermique s'effectue dans les fours à régénération à la température de 1100-1300 °C et sous un vide partiel de 15 mm Hg. Les gaz arrivent au contact du remplissage préchauffé. En réalisant le chauffage avec deux fours couplés le processus peut être rendu continu suivant le cycle: une minute pour chauffer le remplissage et une minute pour le cracking proprement dit. En Union Soviétique on a réalisé le cracking du propane dans des fours tubulaires (t = 110-1200 °C, durée de contact 0,1-0,15 s).

Toutefois **le cracking thermique par oxydation** (ou pyrolyse) est encore plus utilisé que le précédent; la chaleur nécessaire à la réaction est fournie par la combustion d'une partie du méthane. Dans ce cas les principales réactions seront:

$$CH_4 + 1/2O_2 \rightleftarrows CO + 2H_2 + 25{,}5 \text{ kJ}$$

$$2CH_4 \rightleftarrows C_2H_2 + 3H_2 - 381 \text{ kJ}.$$

A l'intérieur du four (fig. 161) la température est maintenue aux environs de 1400-1500 °C. La réaction d'oxydation se fait en présence d'une quantité d'oxygène égale au rapport moléculaire de 2,0 : 1,6 par rapport au méthane. Chacun des deux gaz est chauffé séparément jusqu'à 400-600 °C et envoyé ensuite avec une grande vitesse à travers la tubulure de réaction où le mélange gazeux séjourne environ 0,003-0,006 s.

Pour extraire ensuite l'acétylène formé à partir des gaz de cracking, on utilise le diméthylformamide qui dissout non seulement C_2H_2, mais aussi de faibles quantités de CH_4, CO, CO_2.

La composition moyenne des gaz obtenus par le traitement des hydrocarbures est donnée dans le tableau 26.

Tableau 26

Composition moyenne des gaz obtenus par cracking du gaz naturel

Procédé	Teneur des différents gas, % en volume						
	Acétylène	Ethylène	Méthane	Hydrogène	Oxyde de carbon	Gaz carbonique	Autres gaz
Par cracking électrique . .	13,3	0,9	27,5	48,4	—	—	9,9
» » thermique . .	10,0	3,8	15,0	55,7	6,9	1,6	7,0
» » thermique avec oxydation (pyrogénation)	8,5	0,6	6,0	54,0	27,0	3,7	—

D'après le tableau 26, le cracking thermique avec oxydation apparaît comme étant à l'heure actuelle le procédé le plus rationnel pour la fabrication industrielle de l'acétylène.

b) Fabrication de l'aldéhyde éthylique et de l'acide acétique

A partir de l'acétylène on obtient un grand nombre de produits, parmi lesquels l'**aldéhyde éthylique** ou acétaldéhyde occupe une place importante dans la synthèse industrielle. La synthèse de l'aldéhyde en partant de l'acétylène peut se faire par l'un des trois procédés suivants: 1) par hydratation de l'acétylène en phase liquide en présence du catalyseur à base de mercure et de fer (procédé Koutchérov découvert en 1881); 2) par hydratation de l'acétylène en phase gazeuse en présence du catalyseur solide et 3) par hydrolyse des esters vinyliques simples.

Le procédé Koutchérov est réalisé industriellement suivant le schéma de la figure 162.

L'acétylène, très soigneusement purifié et mélangé à gaz recyclé, est constamment amené sous pression 1,3-1,5 atm dans la tour d'hydratation *1* (H = 15 m; diamètre de la partie étroite = 1,34 m) dont les plateaux sont remplis de catalyseur liquide contenant par litre 200 g H_2SO_4, 0,4 g Hg et 40 g d'oxyde de fer sous forme de sulfoxyde de mercure et de sulfate de fer. Au cours de la réaction 50-60 % de l'acétylène sont hydratés:

$$CH \equiv CH + H_2O \longrightarrow CH_3—CHO + 1416 \text{ kJ}.$$

La partie supérieure de la tour d'hydratation en ferrosilice ou en acier inoxydable est légèrement élargie de façon à pouvoir récupérer les éclaboussures qui se produisent au cours de la réaction.

La température à l'intérieur de la tour est maintenue vers 80-100 °C par injection de vapeur vive. Le mélange gazeux sortant du haut de la tour d'hydratation et constitué d'aldéhyde, d'acétylène qui n'a pas réagi, de vapeur d'eau et d'impuretés, passe dans les réfrigérants *2* et *3*. Dans le premier réfrigérant la vapeur d'eau se condense et retourne dans la tour d'hydratation; tandis que dans le second l'aldéhyde et l'eau se condensent à leur tour et passent ensuite dans le réservoir à aldéhyde *5*. Les gaz qui n'ont pas été condensés sont envoyés dans la tour *4* dans laquelle les aldéhydes, restant encore dans le mélange, sont récupérés par l'eau, tandis que

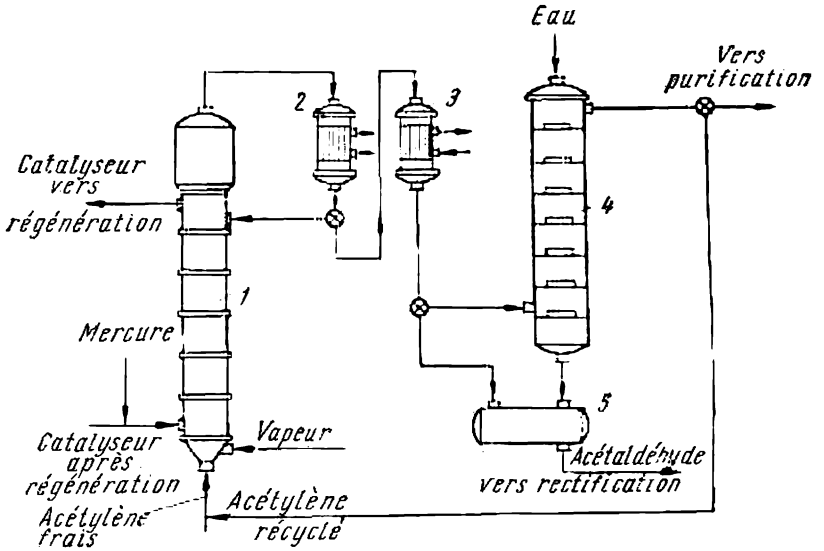


Fig. 162. Schéma de la fabrication de l'aldéhyde acétique par hydratation de l'acétylène en phase liquide: *1* — tour d'hydratation à barbotage; *2, 3* — réfrigérants tubulaires; *4* — colonne à barbotage; *5* — réservoir à aldéhyde

l'acétylène qui n'a pas réagi retourne dans le circuit. Pour éviter dans le mélange gazeux en réaction une trop grande teneur en azote et en gaz carbonique, tout au long de l'opération, 10 % environ du mélange sont continuellement prélevés pour la purification. Quant à l'aldéhyde il sera soumis ultérieurement à la rectification.

Le catalyseur liquide qui sort de la tour d'hydratation doit être régénéré; pour cela il est tout d'abord décanté pour récupérer le mercure, ensuite soumis à la régénération. Etant donné, qu'au cours de la réaction environ 1,5 kg de mercure sont perdus par tonne d'aldéhyde produit, il faudra donc, de temps à autre, en ajouter dans la tour d'hydratation.

Le rendement en aldéhyde est environ 96 % du rendement théorique d'acétylène réellement utilisé.

Le mercure étant un corps particulièrement toxique, son emploi du point de vue sécurité de travail, est peu recommandé, c'est pourquoi on a cherché à le remplacer par des corps non toxiques tels que: Zn, Mg, Ni, Fe, Co, Cr, etc. ainsi que certains sels et acides. Par conséquent, cette réaction catalytique hétérogène pourra être réalisée également à l'état de couche en suspension.

Depuis fort longtemps **la préparation de l'acide acétique** était réalisée en partant de la distillation sèche du bois, de la fermentation de l'alcool éthylique, et ce n'est que depuis le début du XXe siècle que l'on commença à le préparer par synthèse soit par oxydation de l'aldéhyde éthylique, soit par hydratation des cétones. L'oxydation de l'aldéhyde par l'oxygène de l'air en présence de sels de manganèse donne d'abord de l'acide peracétique:

$$CH_3-CHO+O_2 \longrightarrow CH_3-C\begin{matrix}O\\ \diagup\\ \diagdown\\ O-OH\end{matrix}$$

qui réagit avec la deuxième molécule de l'aldéhyde pour donner deux molécules d'acide acétique:

$$CH_3-C\begin{matrix}O\\ \diagdown\\ \diagup\\ O-OH\end{matrix} + CH_3CHO \longrightarrow 2CH_3COOH.$$

L'accumulation de l'acide peracétique dans l'appareil où se produit la réaction peut provoquer l'explosion. Pour l'éviter, le mélange gazeux est dilué par de l'azote et la température de la réaction ne doit pas dépasser 60-75 °C. La présence de sels de manganèse favorisera la réduction de l'acide peracétique en acide acétique.

La réaction se fait dans une colonne à barbotage semblable à celle utilisée pour la préparation de l'aldéhyde.

c) Autres réactions de synthèse à base de l'acétylène

Par chloruration de l'acétylène en phase liquide (t = 80-85 °C) en présence du catalyseur ($SbCl_5$, $AlCl_3$, $FeCl_3$, etc.) on obtient du tétrachloréthane $CHCl_2-CHCl_2$ qui, à son tour, donnera du trichloréthylène $CHCl=CCl_2$ et du dichloréthylène $ClCH=CHCl$. La plupart des dérivés chlorés de l'acétylène sont de très bons solvants stables très employés dans l'industrie.

Par chloruration du tétrachloréthane (t = 350 °C et en présence de charbon activé) on obtient de l'hexachloréthane, substance fumigène:

$$CHCl_2-CHCl_2+2Cl_2 \longrightarrow CCl_3-CCl_3+2HCl.$$

Par hydrochloruration de l'acétylène en présence du catalyseur solide (charbon activé imprégné de sublimé corrosif) et à tempéra-

ture 150-220 °C on obtient du chlorure de vinyle suivant la réaction totale :

$$CH \equiv CH + HCl \longrightarrow H_2C{=}CHCl + 184 \text{ kJ}.$$

6. Synthèses à base d'hydrocarbures aromatiques

Les nombreux procédés de préparation de demi-produits à partir d'hydrocarbures aromatiques peuvent se réduire à un certain nombre de types.

Les procédés dits par substitution, dans lesquels on introduit dans la molécule du produit initial ou du demi-produit un élément nouveau ou un ensemble d'éléments nouveaux, par exemple : a) la sulfonation (introduction du groupe SO_3H) ; b) l'halogénation (introduction du chlore ou d'un halogène) ; c) la nitration (introduction du groupe NO_2).

Les procédés dans lesquels le groupe déjà existant dans la molécule se trouve être substitué ou remplacé : a) réduction (par exemple, transformation du nitrobenzène en aniline) ; b) remplacement d'un groupe existant par un autre (hydroxylation obtenue par fusion alcaline de sels d'acide sulfonique avec remplacement du groupe sulfonique par le groupe oxyde).

Au fur et à mesure que l'industrie de la synthèse organique se développait, on vit apparaître de nouveaux procédés de fabrication : alcoylation, hydrogénation, oxydation et d'autres procédés encore qui permirent de détruire ou de créer de nouvelles liaisons entre les différents hydrocarbures (par exemple, la préparation de l'anhydride phtalique).

a) Réactions par substitution de l'hydrogène

On désigne par **sulfonation** la réaction de substitution d'un atome d'hydrogène dans la molécule d'une substance organique quelconque par un résidu monovalent de l'acide sulfurique (groupe SO_3H) avec formation du composé appelé acide sulfoné organique, dans lequel un atome de soufre est lié directement à un atome de carbone. La présence du groupe SO_3H augmente la solubilité dans l'eau, le pouvoir détergent des solutions, l'acidité des colorants, etc...

La réaction de sulfonation n'est pas spéciale aux hydrocarbures, mais aussi à leurs nombreux dérivés (aniline, composés nitrés, phénols, etc...)

Elle est obtenue par action de l'acide sulfurique concentré, du monohydrate, de l'oléum ou de l'anhydride sulfurique. La réaction générale peut être représentée par l'équation :

$$ArH + H_2SO_4 \rightleftarrows R{-}SO_3H + H_2O.$$

La sulfonation est un processus complexe dont la vitesse de réaction et la composition finale des produits obtenus dépendent non seulement de la concentration de l'agent de sulfonation, mais aussi

de la température à laquelle se fera la réaction. Généralement la réaction est réalisée entre 80 et 125 °C.

Dès que le groupe SO_3H a été introduit dans le composé organique, la vitesse de réaction (introduction d'autres groupes sulfoniques) tombe brusquement. Ceci permet de mener la réaction dans les conditions déterminées à l'avance et d'obtenir ainsi des acides sulfonés avec un degré précis de sulfonation.

Pour réaliser la réaction de sulfonation on utilise les acides sulfoaromatiques. C'est par le procédé de ce type que l'on prépare le phénol (à partir de l'acide benzènesulfonique), la résorcine, le β-naphtol, l'alizarine, etc... Quant à la sulfonation du benzène, elle est obtenue à l'aide de l'acide sulfurique (monohydrate) en excès dans le rapport 2 : 1 par rapport au benzène :

$$C_6H_5H + HO-SO_3H \longrightarrow C_6H_5SO_3H + H_2O.$$

La sulfonation est menée soit dans les réacteurs munis d'agitateurs, soit dans les colonnes à plateaux à contre-courant du benzène et de l'acide sulfurique.

D'une façon générale, la réaction **d'halogénation** peut être représentée par l'équation suivante :

$$ArH + Hal_2 \longrightarrow R-Hal + HHal,$$

où Hal — Cl_2 ; Br_2, plus rarement I_2 ou F_2.

Suivant la nature de l'halogène la réaction sera dite chloruration, bromuration, etc... La substitution pourra être faite aussi bien à l'intérieur du noyau que sur la chaîne latérale. La réaction de chloruration est obtenue à l'aide du chlore gazeux, des hypochlorites de soude NaOCl ou de calcium $Ca(OCl)_2$, de chlorure de sulfuryle SO_2Cl_2, ainsi que par des composés organiques cédant facilement leur chlore.

La chloruration du benzène se fait d'une façon soit périodique, soit continue. Dans le premier cas, l'opération est réalisée dans des appareils en fonte, dont la capacité peut atteindre jusqu'à 12 m^3.

La réaction de chloruration

$$C_6H_6 + Cl_2 \longrightarrow C_6H_5Cl + HCl$$

est accompagnée d'un fort dégagement de chaleur (près de 117 kJ). La température optima de la réaction est située entre 20 et 30 °C. Au cours de la réaction l'appareil doit être fortement refroidi. Comme catalyseur on utilise le fer, l'aluminium ou leurs chlorures.

Pour préparer le chlorobenzène par le procédé continu, le mélange initial est porté à l'ébullition (75-85 °C) et l'élimination de la chaleur en excès se fait sous forme d'évaporation d'une partie du benzène. Dans ce cas, dans le mélange gazeux sortant de la colonne et constitué d'acide chlorhydrique gazeux, on constate la présence de vapeurs de benzène qui, après condensation dans un réfrigérant, retourneront dans le circuit. Ce procédé est analogue à l'absorption

adiabatique de l'acide chlorhydrique gazeux dans l'industrie de l'acide chlorhydrique par la méthode Gasparian. Ce procédé permet en outre d'obtenir des rendements élevés et semble être aujourd'hui le procédé industriel le plus économique (schéma du procédé de chloruration continue du benzène, voir fig. 27, chapitre VI).

Produits toxiques pour l'agriculture. Une des principales conditions pour relever les rendements en agriculture c'est la lutte contre les insectes nuisibles et les maladies parasitaires par application de produits toxiques spéciaux. D'après les chiffres de la statistique mondiale, il ressort que les pertes que subissent les cultures par les effets destructeurs des insectes et des parasites s'élèvent, rien que pour les Etats-Unis, à 4-5 milliards de dollars par an.

Pour lutter contre les insectes nuisibles, il a été proposé un nombre considérable de produits, entre autres des insecticides à base de composés organiques chlorés, dont les plus utilisés sont le hexachlorocyclohexane et le dichlorodiphényltrichlorométhylméthane (DDT).

La préparation industrielle du hexachlorocyclohexane technique (ou hexachlorane) est réalisée dans les colonnes d'acier en phase liquide, par irradiation du mélange par les rayons ultraviolets. Le benzène et le chlore sont introduits à contre-courant. Sous l'effet de l'irradiation il se produit une réaction d'addition en chaîne entre le chlore et le benzène, avec dégagement de chaleur (près de 200 kJ):

$$C_6H_6 + 3Cl_2 \longrightarrow C_6H_6Cl_6.$$

Le DDT technique, mélange complexe d'isomères du dichlorodiphényltrichlorométhylméthane (dont le plus actif est l'isomère 4,4) est obtenu par condensation du chloral (trichloraldéhyde) avec le monochlorobenzène en présence de substances qui activent cette condensation (acide sulfurique oléum, gaz fluorhydrique, etc...):

$$CCl_3-CHO + 2C_6H_5Cl \longrightarrow CCl_3-CH(C_6H_5Cl)_2 + H_2O.$$

La réaction se fait dans un réacteur (cuve en fonte émaillée avec agitateur) en agitant continuellement le mélange.

La réaction de **nitration** consiste en substitution d'un atome d'hydrogène par le groupe NO_2 par action de l'acide nitrique ou des oxydes d'azote sur des composés aromatiques:

$$ArH + HONO_2 \xrightarrow{H_2SO_4} ArNO_2 + H_2O.$$

En réalisant la réaction avec de l'acide nitrique, l'eau formée dilue peu à peu le mélange initial, la vitesse de la réaction diminue et il arrive un moment où la nitration cesse complètement. Pour éviter cet inconvénient on utilise généralement un mélange nitratant constitué d'acide nitrique et d'acide sulfurique (pour chaque mole d'acide nitrique à 50-80 %, on prend 3-4 moles d'acide sulfurique concentré sous forme d'acide monohydraté, d'huile de vitriol ou d'oléum).

Dans le mélange nitratant l'acide sulfurique absorbe l'eau qui se forme au fur et à mesure de la réaction, maintenant ainsi la concentration de l'acide nitrique à un niveau constant. Par contre, en utilisant de l'acide nitrique dilué, il se produit l'oxydation. La composition du mélange nitratant dépend du mélange initial et des produits de la réaction. On peut également utiliser comme agent de nitration les nitrites et les oxydes d'azote (en particulier le peroxyde d'azote).

Pratiquement, la réaction de nitration est irréversible et se fait avec les hydrocarbures aromatiques avec une grande vitesse. Dans le cas de nitration de dérivés du benzène (comme d'ailleurs dans le cas de la sulfonation) la vitesse de réaction dépendra de la présence dans le noyau de benzène de groupes pouvant être disposés suivant l'ordre :

retardement $\longleftrightarrow$ accélération

$$NO_2 > SO_3H > COOH > H < CH_3 < OC_2H_5 < OH$$

c'est ainsi que les groupes disposés à droite de l'hydrogène accéleront la réaction, tandis que ceux situés à sa gauche la retarderont.

En introduisant dans un composé aromatique un groupe nitratant, on diminuera par cela même de 10^5 à 10^7 fois la constante de la vitesse de nitration ultérieure.

La température de la masse en réaction joue un rôle important sur l'évolution du processus. Par exemple, pour la nitration du benzène le coefficient thermique sera :

$$\frac{K_t + 10}{K_t} = 3,$$

autrement dit, en élevant la température de 10 °C la constante de la vitesse augmentera de 3 fois. La réaction est réalisée dans des nitreurs en fonte antiacide ou en acier.

Etant donné que le benzène et le nitrobenzène sont pratiquement insolubles dans l'acide sulfurique dilué, la réaction pourra donc se faire d'une façon continue. Le nitreur de forme cylindrique (fig. 163) en acier inoxydable ayant un axe central muni de pales, est constamment refroidi par de l'eau froide circulant dans sa double paroi.

Le benzène et le mélange nitratant (48 % HNO_3, 46 % H_2SO_4 et 6 % H_2O) sont amenés à l'aide de pompes depuis les doseurs dans la partie inférieure de l'appareil et mélangés énergiquement. Dans la partie inférieure de l'appareil où la température est maintenue à 50-60 °C, le mélange subit la nitration par utilisation des 3/4 du benzène, c'est pourquoi, au fur et à mesure que la masse en réaction s'élève dans l'appareil, elle sera constituée uniquement de nitrobenzène, d'acide sulfurique et de résidus d'acide nitrique avec moins de 0,5 % d'hydrocarbures et près de 0,01 % de dinitrobenzène. La réaction dure 6-12 minutes.

Après la réaction le mélange obtenu est sorti de l'appareil et décanté. L'acide sulfurique dilué contenant près de 72 % H_2SO_4 et

1 % HNO_3 s'accumule au fond, tandis que dans la partie supérieure surnage la couche acide du nitrobenzène qui sera enlevée, soigneusement lavée à l'eau et traitée par la solution diluée de soude. Le benzène qui n'a pas réagi est distillé avec la vapeur d'eau. Quant au nitrobenzène il sera ensuite désséché et purifié par distillation. Le rendement en nitrobenzène dépasse 98 %.

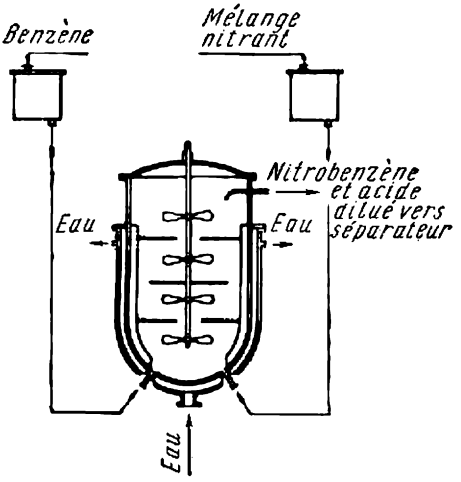


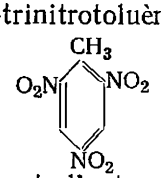
Fig. 163. Schéma de la nitration continue

Le dinitrobenzène est préparé par nitration du benzène en un ou deux temps. Les hydrocarbures aromatiques polynitrés, les nitrates et les esters azotiques constituent les principales substances détonantes et explosives. Déjà, dès 1881, on connaissait les propriétés explosives du trinitrophénol (acide picrique ou mélinite) qui, autrefois, était utilisé comme colorant jaune. Plus tard, on prépara d'abord une substance plus stable, le trinitrotoluène (trotyle), puis le tetranitrométhylaniline (tetryle), le triméthylènetrinitramine (hexogène), le tétranitrate de pentaérythrite (pentrite, TEN) et beaucoup d'autres explosifs.

Dans l'industrie les explosifs sont utilisés comme des moyens puissants pour réaliser divers travaux: construction de canaux, approfondissement de cours d'eau, mines, confection de talus, creusement de tunnels et pour beaucoup d'autres travaux de génie civil et enfin, dans l'industrie de l'armement.

Prenons comme exemple de préparation de composés polynitrés la synthèse du trinitrotoluène. Etant donné ses propriétés remarquables: grande stabilité, insensibilité vis-à-vis de l'action d'agents extérieurs, non corrosiveté du trinitrotoluène chimiquement pur, basse température de fusion, pouvoir énergétique puissant tout en étant bon marché, le trinitrotoluène est un des principaux explosifs utilisés.

Parmi les 6 isomères connus on utilise celui qui est le plus commode à préparer; le 2,4,6-trinitrotoluène symétrique:



cependant il contient souvent d'autres isomères.

La nitration du toluène se fait suivant la réaction :

$$C_6H_5CH_3 + 3HNO_3 \longrightarrow C_6H_2(NO_2)_3CH_3 + H_2O.$$

Pratiquement, la réaction est réalisée en plusieurs phases, au cours desquelles le noyau du benzène se trouve successivement substitué par les 3 groupes nitriles (fig. 164) :

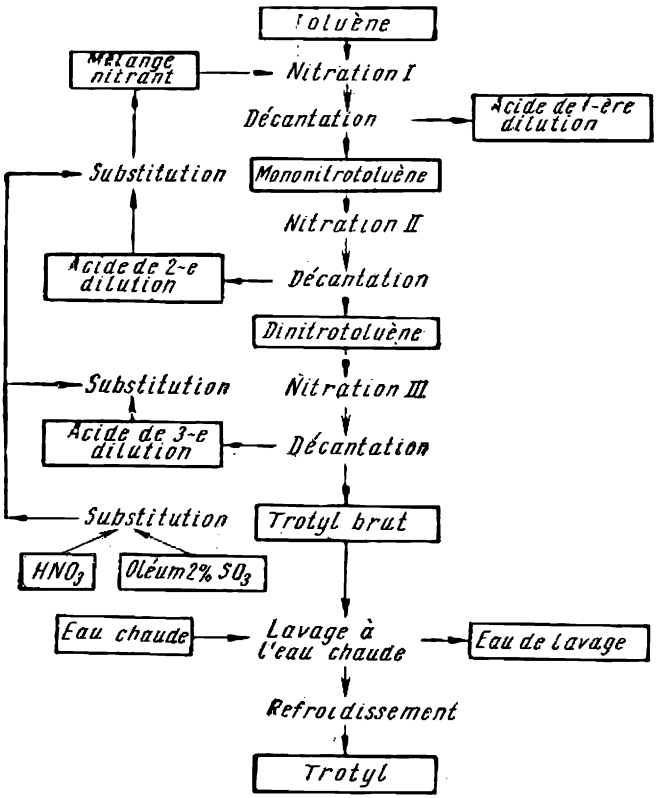


Fig. 164. Schéma de la fabrication du trotyle

Dans le cas d'un processus continu le toluène et le mélange acide se déplacent l'un vers l'autre à contre-courant en traversant successivement plusieurs nitreurs installés en série ; un tel procédé permet la réutilisation de l'acide dans le sens de sa dilution croissante, puisque les derniers stades de la fabrication ne nécessitent qu'un acide de moindre concentration. Les produits obtenus par nitration ayant toujours une densité plus faible que l'acide usé, seront continuellement éliminés vers le nitreur suivant (dans le sens de déplacement du toluène). Le produit fini est recueilli d'une façon continue du dernier

nitreur de la série. Le trinitrotoluène à l'état fondu (température de fusion 80,8 °C, densité: 1,5) est d'abord séparé de l'acide dilué (de densité 1,72) sur un séparateur, puis en vue d'éliminer tout l'acide lavé à l'eau chaude (90-100 °C).

Après le lavage à l'eau le trotyle contient ~95 % de 2,4,6-trinitrotoluène symétrique et 5 % d'impuretés (4 % d'isomères et 1 % de dinitrotoluène) et sa température de solidification ne devra pas être inférieure à 75 °C.

Le trotyle est ensuite purifié soit par lavage dans une solution sulfiteuse, soit par recristallisation à partir d'une solution alcoolique. Tous les isomères du trinitrotoluène, à l'exception du 2,4,6-trinitrotoluène, réagissent avec une solution faible (2,5 %) de sulfite de sodium (Na_2SO_3), en donnant des sulfonates solubles dans l'eau qui seront ensuite facilement éliminés par l'eau chaude. Après purification le trotyle est séché par un courant d'air vers 110-115 °C, puis pour faciliter son utilisation et son conditionnement transformé en écailles.

b) Réactions à partir des dérivés des hydrocarbures

La réaction générale de **réduction des composés nitrés** sera de la forme:

$$ArNO_2 + 3H_2 \longrightarrow Ar{-}NH_2 + 2H_2O.$$

Pour cela on utilise soit l'hydrogène moléculaire (en présence du catalyseur), soit des réducteurs: fer, zinc, sulfures, etc...

Ainsi, pour préparer l'a n i l i n e à partir du nitrobenzène, on utilisera l'action d'une faible quantité d'acide chlorhydrique sur des copeaux de fonte:

$$4C_6H_5NO_2 + 3Fe + 4H_2O \longrightarrow 4C_6H_5NH_2 + 3Fe_3O_4.$$

La réaction est exothermique et son rendement approche du rendement stœchiométrique.

On appelle **hydroxylation** une réaction par laquelle un groupe hydroxyle — OH est introduit dans la molécule organique. Les composés obtenus portent le nom général de composés oxygénés, parmi lesquels les plus importants sont les p h é n o l s que l'on obtient par plusieurs procédés.

L'un d'eux consiste à chauffer le benzosulfonate de sodium avec de la soude caustique fondue ou avec sa solution concentrée. La réaction est réalisée dans une cuve en fonte à la pression atmosphérique et à une température de 320° C:

$$C_6H_5SO_3Na + 2NaOH \longrightarrow C_6H_5ONa + Na_2SO_3 + H_2O.$$

La soude caustique avec une faible quantité d'eau sont versées dans une cuve de 4 à 8 m^3 de capacité munie d'un puissant agitateur et dont le fond est chauffé par des gaz de combustion. Ensuite après que toute la soude se trouve fondue on y introduit le benzosulfonate de sodium tout en brassant énergiquement la masse. Dès que toute

l'eau s'est évaporée, on élève la température jusqu'à 320-330 °C et on procède à une fusion alcaline. La réaction dure 6-9 heures.

La masse fondue est ensuite retirée de la cuve par une vanne placée sur le côté et dirigée dans un bassin de gâchage rempli de sulfite de sodium provenant de l'opération précédente et d'eau phénolée. Le phénolate de sodium passe en solution, tandis que le sulfite peu soluble se dépose par refroidissement à l'état de petits cristaux qui seront séparés ultérieurement de la solution par la force centrifuge.

Pour décomposer le phénolate avec libération du phénol, le filtrat est traité par de l'acide sulfurique ou du gaz sulfureux suivant la réaction :

$$2C_6H_5ONa + SO_2 + H_2O \longrightarrow 2C_6H_5OH + Na_2SO_3.$$

Le phénol surnage sous forme d'une couche huileuse qui sera ensuite enlevée et purifiée par distillation. Au cours de cette opération les eaux phénolées sont dirigées dans le bassin de gâchage, quant au sulfite de sodium formé, il sera utilisé pour neutraliser l'acide benzènesulfonique et l'acide sulfurique qui n'a pas réagi, tandis que la solution de sulfite est également déversée dans le bassin de gâchage. Pour produire 1 t de phénol il faut 0,9 t de benzène, 1,5 t d'acide sulfurique et 1,5 t de soude caustique. Le rendement atteint 96 % du rendement théorique.

Un autre procédé de préparation du phénol consiste à hydrolyser, en phase gazeuse, le chlorure de benzène par de la vapeur d'eau, sous pression atmosphérique et à la température de 550-600 °C en présence du catalyseur (chlorure de magnésium activé par cuivre et déposé sur un substratum de silicagel). Dans ce cas, pour produire 1 t de phénol, il faudra utiliser 0,998 t de benzène et 0,172 t de gaz chlorhydrique. Le processus se fera suivant les réactions :

$$C_6H_6 + Cl_2 \longrightarrow C_6H_5Cl + HCl$$

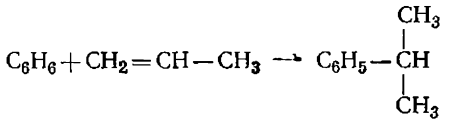
$$2HCl + 1/2\,O_2 \longrightarrow H_2O + Cl_2$$

$$C_6H_5Cl + H_2O \longrightarrow C_6H_5OH + HCl.$$

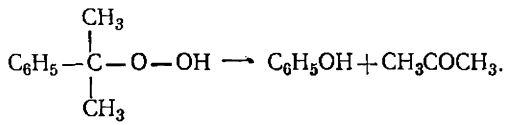
Etant donné que le gaz chlorhydrique qui se dégage au cours des réactions est réutilisé pour la chloruration oxydante du benzène, on se contentera donc d'en ajouter de faibles quantités juste pour compenser les pertes. Le catalyseur devra être régénéré toutes les 6 heures de travail.

Ces dernières années un procédé nouveau, connu sous le nom de procédé coumolique, tend de plus en plus à remplacer les procédés actuels ; il consiste à préparer à la fois le phénol et l'acétone à partir du peroxyde d'isopropylbenzène hydraté. Comme dans tous les procédés précédents, on part du benzène qui, par la réaction de propylénification (voir plus bas) se transforme en isopropylbenzène

(coumol) :



Le peroxyde hydraté obtenu se décomposera ensuite en présence d'une faible quantité d'acide en donnant du phénol et de l'acétone. La réaction se fait avec un grand dégagement de chaleur (104 kJ) :



Par ce procédé, pour chaque tonne de phénol produit on obtient près de 600 kg d'acétone en utilisant pour cela 1,288 t d'isopropylbenzène.

Sous le terme d'**alcoylation**, on désigne la substitution d'un ou de plusieurs atomes d'hydrogène dans le noyau aromatique par le groupe alcoyle. Ces réactions sont obtenues par réaction entre, d'une part, les hydrocarbures aromatiques et, d'autre part, les oléfines (éthylène, propylène, butylène, etc...) les chlorures alcalins (chlorure de méthyle, bromure d'éthyle) ou les alcools en présence de catalyseur, tels que $AlCl_3$ anhydre, H_2SO_4, H_3PO_4, etc...

C'est ainsi que l'é t h y l b e n z è n e est obtenu par alcoylation du benzène par l'éthylène aussi bien en phase liquide (en présence de chlorure d'aluminium vers 90-100 °C et sous pression élevée), qu'en phase gazeuse en présence d'acide phosphorique déposé soit sur du charbon activé, soit sur du silicagel, à température de 270-275 °C et sous une pression de 60 atm. En utilisant le chlorure d'aluminium anhydre comme catalyseur, l'activateur sera dans ce cas le gaz chlorhydrique :

$$C_6H_6 + CH_2=CH_2 \longrightarrow C_6H_5CH_2CH_3.$$

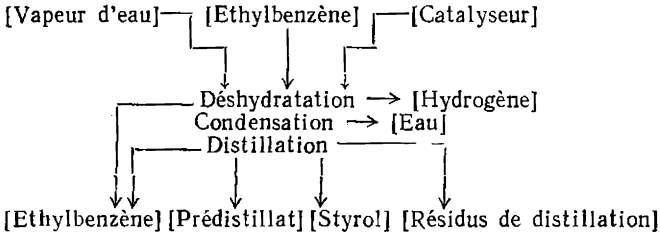
De façon à augmenter le rendement en éthylbenzène et à diminuer la formation éventuelle de polyalcoylbenzènes les quantités respectives de benzène et de l'oléfine devront être dans le rapport compris entre 3 : 1 et 2 : 1. L'alcoylation est réalisée en continu dans un réacteur (diamètre 1,5-2 m et hauteur H = 10 m) dont les parois intérieures sont recouvertes d'un vernis de bakélite. Le benzène et l'éthylène sont amenés par le bas de l'appareil (sous une grille en céramique recouverte d'une couche d'anneaux également en céramique pour avoir une répartition régulière de l'éthylène). La réaction est autothermique et la chaleur dégagée est évacuée avec les vapeurs de benzène. Les produits de la réaction sont soutirés par une vanne située sur le côté de l'appareil, refroidis sur le réfrigérant et envoyés à la distillation.

Les impuretés telles que les composés sulfureux sont nuisibles à la réaction, tandis que l'oxygène, l'oxyde de carbone et l'humidité empoisonnent le catalyseur.

La déshydratation de l'éthylène en styrol (vinyle de benzène) se fait généralement par l'oxyde de zinc non activé ou par un autre oxyde métallique (Mg, Fe) en présence d'un catalyseur. La perte de l'hydrogène est favorisée à la fois par une élévation de température et diminution de pression (560-700 °C et 30 mm Hg). Au lieu de mener la réaction sous pression réduite, on préfère diminuer la pression partielle de l'éthylbenzène en le diluant avec de la vapeur d'eau (73,5 %) qui, en même temps, joue le rôle de transporteur de chaleur. Dans ces conditions le rendement du styrol pourra être augmenté:

$$C_6H_5CH_2CH_3 \longrightarrow C_6H_5CH=CH_2+H_2-Q.$$

A sa sortie de l'appareil le mélange gazeux sera condensé afin de séparer l'eau des produits de la réaction, après quoi le mélange déshydraté et distillé sous vide donnera plusieurs fractions dont l'une contiendra du styrène pur. Au cours d'un cycle complet 40 % d'éthylbenzène qui traverse le catalyseur seront transformés en styrène avec un rendement au moins égal à 90 % de l'éthylbenzène mis en œuvre (voir schéma ci-dessous).



L'alcoylation du benzène par du propylène en présence du catalyseur phosphorique, ainsi que de l'acide sulfurique et du chlorure d'aluminium, donnera de l'isopropylbenzène, substance à indice d'octane élevé utilisé comme additif aux carburants.

A partir de l'isopropylbenzène on prépare du méthylstyrol, un des composés de base dans l'industrie des polymères:

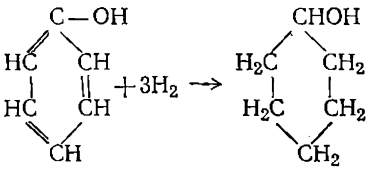
$$C_6H_5CH(CH_3)_2 \longrightarrow C_6H_5C(=CH_2)CH_3$$

tandis qu'en partant du peroxyde d'isopropylbenzène hydraté on obtient du phénol et de l'acétone.

Par alcoylation du benzène par des oléfines supérieurs (nonilènes, dodécalènes) on obtient des produits qui après sulfonation serviront à préparer des détergents.

Le procédé de l'hydrogénation des hydrocarbures aromatiques réalisé en phase gazeuse, sous une certaine pression, à une tempéra-

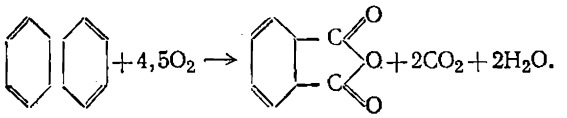
ture élevée (jusqu'à 1350 °C) et en présence de divers catalyseurs est, aujourd'hui, un procédé industriel courant. C'est ainsi que par hydrogénation du phénol on prépare le cyclohéxanol :



La réaction se fait en phase gazeuse sous pression 18-20 atm et à température 130-150 °C en présence du catalyseur (nickel pur déposé par précipitation sur l'oxyde d'aluminium).

A partir du cyclohéxanol on obtient des demi-produits entrant dans la fabrication des fibres synthétiques : acide adipique et héxaméthylènediamine pour la préparation du nylon, et le caprolactame pour la préparation du capron.

L'oxydation du naphtalène en anhydride phtalique par l'oxygène de l'air en présence d'un catalyseur est, du point de vue industriel, une réaction très importante car elle détermine une profonde modification de la structure carbonique :



Un des cycles naphtaléniques se rompt et s'oxyde partiellement. Le catalyseur est soit l'oxyde de vanadium V_2O_5 déposé sur de l'oxyde de silicium (V_2O_5 : 5-7 %), soit un mélange fluidisé de silicagel et d'oxyde de vanadium. Ce dernier procédé apparaît comme étant plus efficace et plus économique.

CHAPITRE XIX

POLIMÈRES

1. Introduction

a) Importance industrielle des polymères

Les polymères aussi bien naturels que synthétiques possèdent tous un ensemble de propriétés tout à fait remarquables. Ils peuvent être élastiques ou rigides, durs ou mous, transparents ou opaques; parfois même posséder à la fois des propriétés fort différentes: avoir une résistance de l'acier tout en ayant une densité faible, être élastiques tout en étant isolant de la chaleur et du son, être insensibles aux agents chimiques et avoir une résistance mécanique élevée, etc... Grâce à un tel ensemble de propriétés différentes et à la facilité avec laquelle les polymères se travaillent, ont fait qu'aujourd'hui on en prépare un nombre considérable d'articles de forme, de dimension et de couleur variés, à tel point qu'en leur absence l'on ne pourrait plus concevoir de nos jours aucun progrès technique réalisable dans les constructions aéronautiques, mécaniques, navales, dans les industries de la radio ou de l'électrotechnique, de la radioactivité, atomique, etc...

A partir des matières plastiques on fabrique maintenant des navires, des carrosseries d'automobiles, de tracteurs, certaines parties des machines-outils, des matériaux isolants. L'introduction de plastiques dans la construction de machines-outils a permis de résoudre d'une façon originale toute une série de problèmes, d'économiser la main-d'œuvre, de diminuer le prix de revient des objets fabriqués, tout en augmentant leurs qualités de travail. De plus en plus utilise-t-on en fonderie, des moules exécutés d'un mélange de sable et de résines synthétiques, ce qui a permis d'économiser non seulement des frais de main-d'œuvre, mais également la consommation du métal de 30 à 40 %, pour l'exécution de ces moules.

Les polymères protègent efficacement le métal, le bois, le béton contre la corrosion. C'est la raison pour laquelle certaines parties de machines et parfois même des machines toute entières sont recouvertes de feuilles de plastiques, de caoutchouc, de pellicules de vernis.

A côté des matières premières fournies par l'agriculture, l'introduction de matériaux synthétiques a permis d'augmenter dans une forte proportion la production de tissus, de vêtements, de chaussures, de fourrures et de beaucoup d'autres objets d'usage domestique ou industriel.

b) Polymères: propriétés, classification et modes de préparation

Parmi les polymères on distingue les polymères artificiels obtenus par extraction, purification et traitement de composés polymères naturels (cellulose, protéine, acides nucléiques, caoutchouc naturel, etc...) et les polymères synthétiques obtenus à partir de composés organiques à poids moléculaire faible.

La propriété essentielle des polymères réside dans leur désignation même. En effet, ces substances sont constituées de molécules géantes (macromolécules) formées à la suite de réactions chimiques entre un grand nombre de molécules de monomères. Si le poids moléculaire des substances à poids moléculaire faible (eau, alcools, acides, sels, etc.) est exprimé par des nombres de 2 chiffres, celui des molécules des polymères constituées de centaines et de milliers d'atomes et réunies par des valences principales, sera exprimé par des nombres de 4 et même de 7 chiffres.

Les polymères se différencient des monomères aussi bien par leurs propriétés que par leur aspect extérieur. En effet, les macromolécules sont constituées d'un grand nombre de chaînes élémentaires identiques (tableau 27). Le nombre de chaînes élémentaires formant la chaîne du polymère est appelé d e g r é d e p o l y m é r i s a t i o n (*n*).

Les polymères étant des mélanges complexes de molécules de degré de polymérisation différent et possédant des poids moléculaires différents, ne pourront être identifiés que par leurs poids moléculaires moyens.

Tableau 27

Composition et structure de quelques hauts polymères

Polymères	Monomères de départ	Chaîne élémentaire
Polyéthylène	$CH_2 = CH_2$	$—CH_2 — CH_2—$
Chlorure de polyvinyle	$CH_2 = CH$ $\quad\quad\;\; |$ $\quad\quad\;\; Cl$	$—CH_2 — CH—$ $\quad\quad\;\; |$ $\quad\quad\;\; Cl$
Polystyrène	$CH_2 = CH$ $\quad\quad\;\; |$ $\quad\quad\;\; C_6H_5$	$—CH_2 — CH—$ $\quad\quad\;\; |$ $\quad\quad\;\; C_6H_5$
Polybutadiène	$CH_2 = CH — CH = CH_2$	$—CH_2—CH=CH—CH_2—$
Caoutchouc naturel	$CH_2 = C — CH = CH_2$ $\quad\quad\;\; |$ $\quad\quad\;\; CH_3$	$—CH_2—C=CH—CH_2—$ $\quad\quad\;\; |$ $\quad\quad\;\; CH_3$
Polycaprolactame (nylon)	$OC(CH_2)_5NH$ $\lfloor_____\rfloor$	$— C — (CH_2)_5 — N —$ $\;\; \| \quad\quad\quad\quad |$ $\;\; O \quad\quad\quad\quad H$

Les polymères ont un certain nombre de propriétés communes. Ils sont en général difficilement solubles et leur insolubilité augmente avec le poids moléculaire. La solubilité se fait très lentement, d'ailleurs elle est souvent précédée d'un gonflement au cours duquel les molécules du solvant émigrent à l'intérieur de la masse du polymère qui se dissout. Les solutions obtenues, même à faible concentration, sont très visqueuses. Parmi les nombreux polymères il y en a qui restent totalement insolubles.

Les polymères ne sont pas volatils et n'ont pas de point de fusion bien déterminé; par chauffage ils se ramollissent progressivement

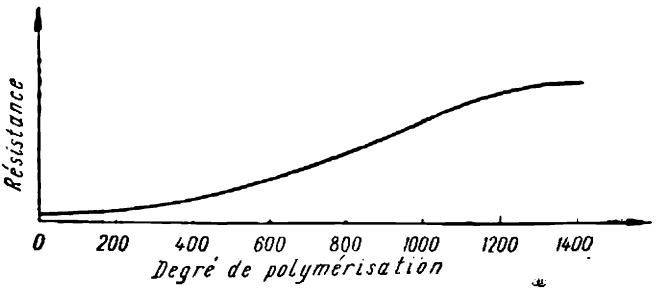


Fig. 165. Résistance à la rupture de la fibre de coton en fonction de son poids moléculaire

et fondent, beaucoup d'entre eux se décomposent sans fondre. Plus la molécule du polymère est grande, plus élevées seront ses températures de ramollissement et de fusion.

Les polymères doivent leur grande résistance et leur propriété de subir des déformations réversibles à leur poids moléculaire considérable et à l'action des forces intermoléculaires (fig. 165). En modifiant la structure et la longueur de la chaîne, la disposition des maillons constituant la molécule, la composition des monomères de départ, les conditions de synthèse et du traitement ultérieur, il sera possible de créer des polymères avec des propriétés nouvelles les plus variées.

La classification des polymères peut se faire d'après des caractères très variés. On les classe, par exemple, d'après leur origine qui peut être soit naturelle, soit synthétique; d'après leur composition chimique, la structure de la chaîne principale ou de la macromolécule, d'après leurs propriétés physiques, le mode de leur préparation ou de leur transformation en objets fabriqués, etc...

D'après la composition chimique de la chaîne principale, on distinguera 3 groupes de polymères:

Polymères à chaîne carbonée dont la chaîne principale est constituée uniquement d'atomes de carbone: polyéthylène, polyisobutylène, polychlorvinyle, polybutadiène, etc...

Polymères à chaîne hétérogène, dont la chaîne principale contient non seulement des atomes de carbone, mais également des atomes d'oxygène, d'azote, de silicium, de phosphore, etc... tels que: cellulose, protéine, polyamides (capron), polyesters, polyuréthane, etc...

Polymères organominéraux dont la chaîne principale est constituée par des éléments inorganiques (silicium, phosphore, azote, aluminium, titane, oxygène, etc...), tandis que les chaînes latérales par des groupes carbonés.

D'après la disposition des éléments de la chaîne, on distinguera les macromolécules à structure linéaire, ramifiée ou tridimensionnelle.

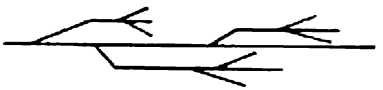


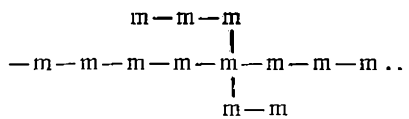
Fig. 166. Structure ramifiée d'un polymère

La structure linéaire, dans laquelle chaque maillon de la chaîne n'est lié qu'à deux maillons voisins formant ainsi une chaîne unique avec une charge uniformément répartie sur toute la chaîne:

—m — m — m... où m — maillon élémentaire.

Les molécules à structure linéaire peuvent se disposer soit parallèlement les unes aux autres comme c'est le cas, par exemple, pour les fibres, soit s'entrecroiser et constituer alors de amas, cas du caoutchouc; une telle structure se retrouvera dans le polyéthylène, le polypropylène, la cellulose, les polyesters, les polyamides et dans beaucoup d'autres polymères utilisés pour la fabrication de fibres, de pellicules, de plastiques, de résines, etc... Les molécules ayant une telle structure donneront des polymères résistants, élastiques, capables de se dissoudre et de fondre.

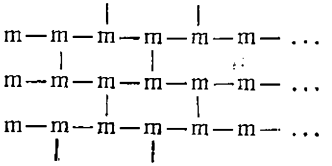
Au cours de la réaction de synthèse une chaîne linéaire peut donner des ramifications moins importantes que la chaîne principale et constituer alors une structure ramifiée (fig. 166).



L'amidon possède une telle structure, ainsi que certaines résines dans le stade intermédiaire de leur formation, le polyméthylmétacrylate. Des points de vue de solubilité et de fusion, les polymères à structure ramifiée sont moins solubles et moins fusibles que ceux à structure linéaire.

Dans certaines conditions bien déterminées, les molécules à structure linéaire ou ramifiée peuvent être réunies entre elles par des liaisons transversales constituées d'atomes isolés ou de groupes d'atomes formant ce que l'on appelle des molécules « réticulées ». En multipliant indéfiniment le nombre de ces liaisons transversales, on ar-

rivera à une structure t r i d i m e n s i o n n e l l e (fig. 167)



Les polymères ayant telle structure moléculaire seront, suivant le nombre de liaisons transversales, solides ou à consistance de caoutchouc, infusibles, insolubles, toutefois certains d'entre eux pourront gonfler. C'est le cas, par exemple, de la gomme, des résines,

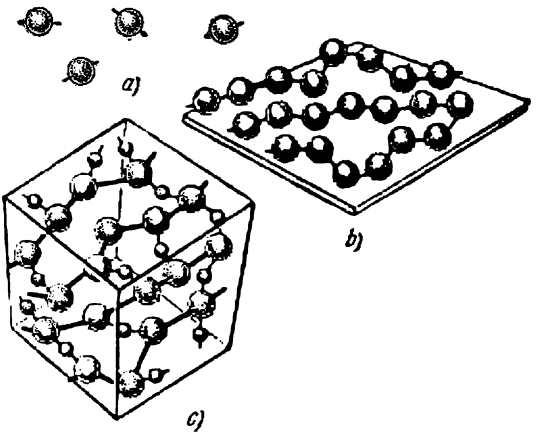


Fig. 167. Liaisons entre monomères dans une molécule de polymère: *a*) monomères; *b*) polymère à liaisons linéaires; *c*) polymère à liaisons tridimensionnelles

du phénolformaldéhyde et de l'urée formaldéhyde dans leur dernière phase de formation, etc... La rigidité du polymère augmente avec le nombre de liaisons transversales et il arrivera un moment où il perdra son élasticité et sa plasticité.

D'après leurs propriétés physiques, tous les polymères peuvent être classés en 2 grands groupes: d'une part, les plastomères, caractérisés par leur grande résistance mécanique, leur module d'élasticité élevé et leur faible élasticité, et, d'autre part, les élastomères, tels que le caoutchouc naturel et synthétique, la gutta-percha, le polyisobutylène, etc..., qui sont peu solides, mais possèdent, par contre, une grande élasticité. Les polymères de ce groupe peuvent s'allonger des dizaines de fois par rapport à leur dimension primitive.

Du point de vue de l'action de la chaleur, les polymères se divisent en thermoplastiques et thermodurcissables.

Sous l'influence de la chaleur, les p o l y m è r e s t h e r m o p l a s t i q u e s se ramollissent tout en conservant toutes leurs autres propriétés telles que solubilité, fusibilité, etc...

Quant aux polymères thermodurcissables, ils commencent par se ramollir d'abord sous l'effet de la chaleur, mais ensuite sous l'action de réactions chimiques donnent naissance à une structure tridimensionnelle, deviennent durs, non fusibles et insolubles.

D'après leur mode de **préparation**, on distinguera les polymères de polymérisation et de polycondensation. Dans les deux cas les molécules des corps de départ doivent posséder soit des multiples liaisons d'atomes de carbone ou de groupes carbonés, soit des groupes cycliques instables, soit encore des groupes d'atomes (groupement fonctionnel), capables de réagir entre eux ou avec d'autres molécules avec formation de polymères.

On appelle réaction par polymérisation des réactions de réunion de plusieurs molécules de monomères en une seule grande molécule de polymère de même composition élémentaire que le monomère de départ, de la forme:

$$n CH_2=CH_2 \xrightarrow[\text{catalyseur}]{P,\ t} (-CH_2-CH_2-)_n \text{ ou d'une façon générale:}$$

$$n CH_2=CHR \longrightarrow (-CH_2-CHR-)_n$$

R-substituant.

De telles réactions ne donnent naissance à aucun produit secondaire. En prolongeant la durée de la réaction on augmente le rendement du polymère ainsi que son poids moléculaire moyen. Dans certaines conditions, la polymérisation de composés non saturés provoque la rupture dans les molécules des liaisons doubles et aux dépens des valences libres ainsi formées, il se produit une union d'un grand nombre de molécules de monomères. Dans le cas de polymérisation de composés cycliques, les valences libres se forment par rupture du cycle.

La réaction de polymérisation simultanée ou copolymérisation de deux ou de plusieurs monomères est souvent utilisée dans la pratique pour préparer des substances ayant des propriétés nouvelles intéressantes. C'est ainsi que par polymérisation simultanée entre le butadiène et le styrol, il se forme un caoutchouc de butadiène-styrol, se distinguant du caoutchouc de butadiène ordinaire par des propriétés spéciales.

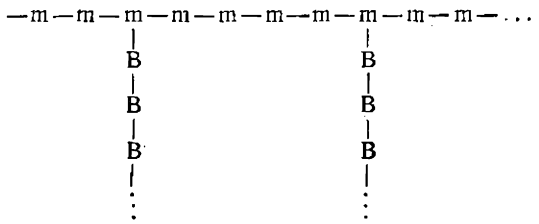
Ce copolymère possède la chaîne élémentaire suivante:

$$(-CH_2-CH=CH-CH_2-CH_2-\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{CH}}-)_n.$$

Depuis quelque temps on utilise de nouvelles méthodes de polymérisation: polymérisation par greffage et polymérisation séquencée.

Dans le premier cas, on commence par greffer sur la chaîne principale du polymère un monomère, ensuite l'on procède à sa polymérisation. Les ramifications latérales seront constituées alors par

des chaînes du composé B.



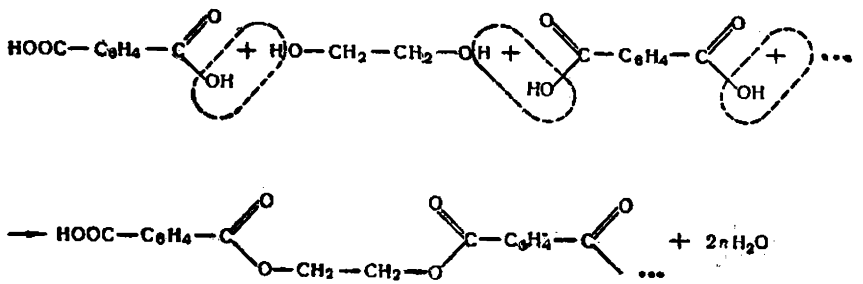
De cette façon l'on obtient des composés avec des propriétés nouvelles.

Dans la synthèse par polymérisation séquencée, les molécules de deux polymères différents se rompent en plusieurs chaînes courtes (par exemple, par frottement énergique), et les blocks ainsi obtenus s'unissent ensuite entre eux pour former un nouveau polymère dans lequel les blocks du polymère (A) et les blocks du polymère (B) occuperont sur la chaîne des positions alternatives. C'est ainsi que par réaction entre le caoutchouc et les époxydes on obtient un polymère particulièrement résistant à frottement.

La polymérisation séquencée peut aussi être produite soit par réaction entre des polymères dont les groupes fonctionnels sont situés aux extrémités de la chaîne, soit par fusion de macromolécules de polymères différents:

—A—A—A—B—B—B—A—A—A—B—B—B—...

On dit qu'une réaction se fait par p o l y c o n d e n s a t i o n lorsqu'il y a réaction entre un grand nombre de molécules de deux ou plusieurs monomères différents avec formation d'une quantité correspondante de produits de réaction de poids moléculaire faible, par exemple, formation d'eau, d'alcool, etc... La composition élémentaire du nouveau polymère obtenu sera différente de celle du monomère initial; en outre, au cours de la réaction, le poids moléculaire du nouveau produit augmentera constamment. Par ce moyen on prépare la résine phénol-formaldéhide, le nylon, le lavssan, l'énante, etc... Par exemple, en partant de l'éthylène-glycol et de l'acide téréphtalique on obtient une résine qui porte le nom de lavssan:



ou d'une façon générale:

$$n(HR_1-CH_2OH)+n(HR_2-CH_2OH) \rightarrow (R_1-CH_2-R_2-CH_2-)_n+nH_2O.$$

La polycondensation, comme d'ailleurs la condensation ordinaire, est caractérisée par la valeur de sa constante d'équilibre K et par celle de la constante de la vitesse de réaction. Si ces deux réactions sont des réactions de deuxième ordre (chapitre V), dans ce cas la vitesse réelle de formation u_τ du produit de polycondensation pendant la durée de temps τ sera:

$$u_\tau = u_{pol.} - u_{inv.} = k_{pol.}(1-P_\tau)^2 - K_{inv.} \cdot P_\tau \cdot a \qquad (120)$$

où $u_{pol.}$ et $u_{inv.}$ — vitesse de polycondensation et vitesse de la réaction inverse; $k_{pol.}$ et $k_{inv.}$ — constantes de vitesse de réaction de polycondensation et de la réaction inverse respectivement; P_τ — quantité de groupes fonctionnels du composé initial qui ont été polymérisés dans le temps τ. La quantité totale des groupes fonctionnels du mélange initial étant prise égale à l'unité, P_τ sera exprimé en fraction d'unité; a — quantité de produits à poids moléculaire faible formés pendant le temps τ.

Puisque la vitesse de polymérisation est proportionnelle à la concentration des produits mis en réaction, une élévation de la concentration du monomère permettra d'atteindre plus rapidement l'état d'équilibre. La vitesse de polycondensation, comme celle de toute réaction chimique augmente avec la température. Etant donné que la polycondensation est une réaction exothermique, le poids moléculaire sera d'autant plus élevé que la température sera plus basse. C'est pourquoi au départ, afin d'avoir une grande vitesse de réaction, la polycondensation se fait à une température élevée, puis, à mesure que la réaction se rapproche de son état d'équilibre et pour obtenir un produit à poids moléculaire élevé on abaisse progressivement la température.

La présence de catalyseur accélère la vitesse de polymérisation et permet d'atteindre plus rapidement l'état d'équilibre.

Pour des réactions telles que la préparation de polyesters, la constante d'équilibre sera voisine de 4, tandis que pour la préparation de résines phénolformaldéhydes $K = 10\,000$. Par conséquent, dans le second cas, l'état d'équilibre sera déplacé dans le sens de la formation de produits finis et l'eau produite au cours des réactions secondaires n'aura aucune influence sur la vitesse de la polycondensation.

La réaction de polycondensation se fait soit à l'état de fusion à la surface de séparation de deux phases, soit à l'état de solution.

Nous donnons sur la figure 168 les courbes caractéristiques de la composition des copolymères obtenus par polymérisation de deux monomères M_1 et M_2 en fonction des diverses valeurs de la constante de copolymérisation (activité relative) caractérisant le rapport des vitesses de réaction entre le radical et le monomère.

Dans l'industrie on utilise deux types de polymérisation: polymérisation par étages et polymérisation en chaîne:

1) la polymérisation est dite p a r é t a g e s, lorsque l'union des molécules est accompagnée d'un déplacement des atomes d'hydrogène; 2) la polymérisation est dite e n c h a î n e lorsqu'il y a, tout d'abord, activation de l'une quelconque des molécules qui déterminera la polymérisation d'un grand nombre d'autres molécules avec lesquelles la première molécule entrera en contact.

Par polymérisation par étages on obtient surtout des polymères à poids moléculaire faible. A la différence de la polymérisation par étages, la polymérisation en chaîne ne se bloque pas en cours de route à un stade intermédiaire de la réaction, de sorte que le produit final sera un composé à poids moléculaire élevé.

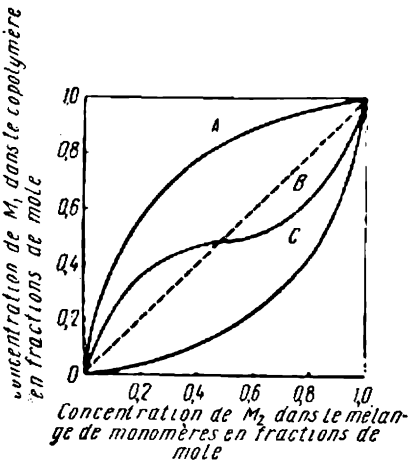


Fig. 168. Courbes caractéristiques de la composition de copolymères en fonction des diverses valeurs de l'activité relative: courbe *A* — pour les réactions dans lesquelles le monomère M_1 est plus actif que le monomère M_2; courbe *C* —pour le cas contraire; *B* — pour les réactions où les 2 monomères ont une activité égale

La réaction de polymérisation en chaîne est un des principaux procédés de préparation des résines synthétiques et comportera les phases successives suivantes: activation de la réaction, accroissement de la longueur de la chaîne et, enfin, rupture de la chaîne formée (chapitre V).

Le déclenchement de la polymérisation en chaîne peut se faire 1) par des réactions photochimiques; 2) par irradiation, par exemple, par les rayons γ, les rayons X ou par l'effet du courant de haute fréquence; 3) par l'effet thermique (chauffage); 4) par la présence de catalyseur et 5) par l'effet d'initiateur ou d'accélérateur qui activeront la réaction de polymérisation, et qui, à la différence des catalyseurs, sont, au cours de la réaction, irrémédiablement détruits.

Industriellement la polymérisation en chaîne est produite par l'action simultanée de la chaleur et d'un agent chimique qui peut être soit un initiateur, soit un catalyseur. Au cours de la réaction l'initiateur (surtout à base de peroxydes: peroxydes organiques, hydrates de peroxyde, etc...) se décompose en radicaux actifs qui entreront dans la composition de la molécule du polymère. Par conséquent, la polymérisation radicalaire comportera obligatoirement une phase de formation de radicaux libres.

La polymérisation i o n i q u e (par action de cations ou d'anions) en présence d'un catalyseur donnera naissance à des ions carbones à une seule valence libre et chargés positivement ou négativement.

Le stade final de la polymérisation sera la rupture de la chaîne qui se produit 1) par saturation réciproque des radicaux polymères, 2) dans le cas de saturation du radical libre, 3) par formation d'un composé stable à partir de l'isomérisation des macromolécules.

Les polymères obtenus par des procédés de polymérisation ordinaire ont leurs chaînes latérales disposées dans l'espace d'une façon quelconque le long de l'axe de la macromolécule, ceci caractérise la structure amorphe de tels composés.

L'introduction de nouveaux catalyseurs à base de composés métalloorganiques complexes tels que $[Al(C_2H_5)_3]$ et de chlorures de métaux à valence variable $TiCl_3$, $TiCl_4$, a permis de préparer des polymères stéréospécifiques à structure régulièrement linéaire et à orientation spatiale bien symétrique. Les polymères de ce type sont particulièrement résistants et souples, avec une température de fusion élevée. Sous traction les macromolécules ayant une telle structure s'orienteront toutes dans le même sens et leur résistance augmentera suivant la direction même de cet allongement.

Les polymères stéréospécifiques sont généralement obtenus par réaction anionique en présence du catalyseur aussi bien en phases homogènes qu'en phases hétérogènes.

A la différence des réactions en chaîne entre composés à poids moléculaire faible, les molécules des réactions en chaîne entre polymères qui ont participé par des réactions élémentaires dans la formation de la chaîne, s'unissent entre elles par des liaisons chimiques en une seule et unique macromolécule. La longueur de la chaîne obtenue et le poids moléculaire du polymère seront fonction du rapport des vitesses de réaction élémentaires de la polymérisation en chaîne, autrement dit, la longueur de la chaîne et le poids moléculaire seront d'autant plus grands que la vitesse de croissance de la chaîne par rapport à la vitesse de sa rupture sera elle même plus grande.

Une élévation de température favorisera les réactions élémentaires de la polymérisation et augmentera la vitesse de formation des centres d'attraction qui, à mesure que leur nombre croît, détermineront un acroissement de la vitesse de formation de la chaîne et en même temps de sa rupture. Il en résultera donc une diminution du poids moléculaire moyen du polymère et du degré de sa polymérisation. En outre, à température élevée, apparaissent des réactions secondaires entre les groupes fonctionnels du monomère et du polymère avec formation de produits de polymérisation à poids moléculaire relativement faible.

A mesure que la concentration des initiateurs s'élève, le nombre de radicaux libres, résultant de leur dégradation, augmente également: tout ceci aura pour effet d'augmenter le nombre des centres d'attraction et, par conséquent, la vitesse totale de la réaction, et de diminuer en même temps le poids moléculaire moyen (fig. 169).

La vitesse d'une polymérisation est très nettement augmentée sous l'effet de hautes pressions (3000-5000 atm), tandis que le poids

moléculaire du polymère reste inchangé. La vitesse totale de réaction de polymérisation se faisant dans une solution et le poids moléculaire du polymère obtenu augmentent avec la concentration de la solution (constituée d'un monomère) (fig. 170). Si, par contre, la réaction de polymérisation se fait dans une solution inerte, dont le monomère n'intervient pas dans la réaction, dans ce cas la vitesse de réaction sera exprimée en fonction de la concentration du monomère (m) par l'équation:

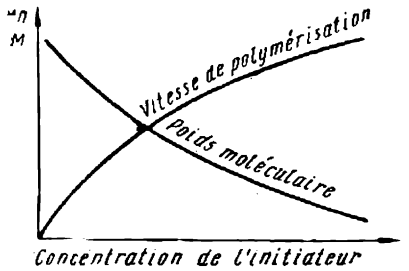


Fig. 169. Courbes de vitesse de polymérisation et du poids moléculaire du polymère en fonction de la concentration de l'initiateur

$$u = k \cdot m^n \qquad (121)$$

où $n < 1$.

Par conséquent, la vitesse de réaction d'une polymérisation et le poids moléculaire moyen du polymère obtenu vont dépendre de la température, de la pression, de l'activité du catalyseur ou de l'initiateur, de sa concentration de l'intensité du rayonnement, de la présence des impuretés, de la nature du milieu, etc.

Selon leur nature, les impuretés contenues dans les produits de départ pourront accélerer, retarder ou arrêter complètement une réaction de polymérisation. On utilise parfois cette propriété des impuretés pour agir sur la vitesse de la réaction et les propriétés des polymères obtenus, par addition aux monomères de substances qui retardent la réaction— i n h i b i t e u r s: phénols, amines, quinones, etc... Tandis que d'autres substances, telles que chloroforme, mercaptan, etc... jouant le rôle de r é g u l a t e u r s et diminuant le poids moléculaire des polymères.

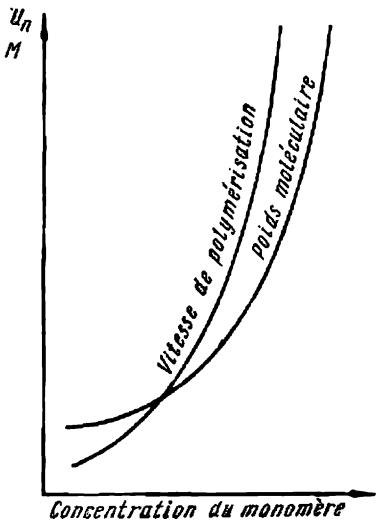


Fig. 170. Courbes de vitesse de polymérisation et du poids moléculaire du polymère en fonction de la concentration du monomère

Les nombreux procédés de polymérisation peuvent tous être ramenés à 4 groupes principaux: 1. polymérisation en masse (p r o c é d é s é q u e n c é), 2. polymérisation e n s o l u t i o n, 3. polymérisation e n é m u l s i o n et 4. polymérisation par goutte ou p e r l é e.

Dans la polymérisation en masse, le monomère à l'état liquide ou gazeux avec le catalyseur ou l'initiateur sont introduits dans le moule où la masse sous l'effet d'une température rigoureusement réglée se transforme en polymère: plaques, tubes, feuilles, barres, etc... Le procédé en masse peut se faire aussi bien d'une façon périodique qu'en continu. Si, au début de la réaction, au moment où se forment les centres d'attraction, le mélange doit être convenablement chauffé, par contre, plus tard, lorsque la chaîne grandit et la réaction devient exothermique, la masse devra, si nécessaire, être refroidie.

Etant donné que la conductibilité thermique du polymère est faible, l'élimination de la chaleur par les différentes parties de l'appareil au cours de la réaction ne sera pas uniforme, surtout en ce qui concerne le centre de l'appareil, déterminant ainsi une polymérisation irrégulière, autrement dit les articles fabriqués ne seront pas tous de qualité identique. Ce procédé est utilisé pour la préparation du polystyrène, de polymères de l'acide métacrylique du caoutchouc butadiène, etc...

Par procédé de p o l y m é r i s a t i o n e n s o l u t i o n on utilise soit un solvant qui dissout à la fois le monomère et le polymère qui se forme, soit uniquement le monomère, tandis que le polymère qui se forme précipite. Dans le premier cas, la solution obtenue donnera un vernis tout préparé de sorte que ce procédé est couramment utilisé dans l'industrie des couleurs et vernis. Dans le second cas, le précipité du polymère à l'état d'une fine dispersion sera extrait par filtration, lavage et séchage. Dans la polymérisation en solution le monomère, ainsi que le catalyseur, l'initiateur ou d'autres adjuvants sont dissous chacun séparément dans un solvant approprié et chauffés dans un réacteur avec agitation énergique de la masse. L'élimination de la chaleur de réaction et la régulation de la température sont obtenues soit à l'aide de serpentin disposé à l'intérieur de l'appareil, soit par la double parois à circulation d'eau. De cette façon la réaction peut être plus facilement maintenue à son régime thermique optimum que dans le procédé de polymérisation précédent. Dans ce cas les polymères obtenus auront une consistance plus uniforme, mais, en général de poids moléculaire moins élevé qu'avec les autres procédés, car sous l'effet des molécules du solvant des chaînes du polymère se rompent plus facilement. Ce procédé est utilisé, par exemple, pour la fabrication du vinylacétylène dans l'alcool methylique.

A l'heure actuelle le procédé industriel le plus utilisé est le procédé de polymérisation e n é m u l s i o n. Dans ce cas le monomère, l'initiateur soluble dans l'eau, le stabilisateur ainsi que les autres adjuvants chimiques sont uniformément répartis dans la masse ou dans la solution aqueuse saline en présence d'un émulsifiant par un énergique brassage du mélange avec formation d'une émulsion stable. L'eau constituant le milieu de dispersion doit être rigoureusement

exempte de toutes impuretés qui risqueraient de rompre l'état d'émulsion ou de contrecarrer la marche normale du processus.

D'une façon générale le mélange de réaction est constitué d'un grand nombre de corps: monomère liquide, eau, émulsifiant, initiateur dissous dans l'eau, régulateurs tels que réactifs chimiques ajustant le pH du milieu, la tension superficielle, le degré de polymérisation et le nombre de ramifications de la chaîne principale. La vitesse de la polymérisation ainsi que la qualité et le rendement du polymère dépendent de la valeur pH du milieu. En outre, la vitesse de la réaction et le degré de polymérisation dépendent également de la température et de la durée de la réaction, de la quantité de l'initiateur, de la quantité et du type de l'émulsifiant, de l'intensité du brassage et encore d'autres facteurs.

Le principal inconvénient du procédé est la souillure du polymère par l'émulsifiant ce qui nuit à la qualité du produit obtenu. Cependant ce procédé est utilisé pour la préparation du chlorure de polyvinyle, de certaines qualités de polystyrène et de nombreux copolymères de butadiène, d'acétate de vinyle, d'acrylonitryle, etc...

Dans le procédé de polymérisation p a r g o u t t e ou polymérisation perlée, appelé encore polymérisation e n s u s p e n s i o n, on utilise un initiateur insoluble dans l'eau mais soluble dans le monomère. On obtient le monomère sous forme de gouttes assez volumineuses de 0,05 à 0,3 cm de diamètre, alors que la dimension des particules de l'émulsion était de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-4} cm, facilitant ainsi les opérations de séparation et de purification du polymère formé, tout en conservant la vitesse de réaction à un niveau élevé. La réaction de polymérisation se fait d'une façon indépendante dans chacune des gouttes, celles-ci jouant le rôle de réservoir à monomères. Le polymère obtenu précipite sous forme de particules solides insolubles dans l'eau.

Tous les polymères présentent 4 réactions chimiques caractéristiques: 1) par suite de l'apparition d'une liaison entre chacune des chaînes il y aura formation des molécules à structure tridimensionnelle (par exemple, la vulcanisation du caoutchouc, le tannage du cuir); 2) sous l'effet de la lumière, de l'irridiation, de facteurs thermiques, mécaniques ou chimiques, on aura une rupture successive des chaînes de la molécule et formation de chaînes plus courtes (dégradation). Une telle destruction successive de la macromolécule peut l'amener finalement à la molécule du monomère de départ. La réduction du poids moléculaire du polymère diminue son élasticité et ses résistances à la rupture et à la fléxion, modifie la viscosité de sa solution, etc... La dégradation est utilisée pour la fabrication de plastifiants, de résines, de mélanges de coulage...; 3) substitution des groupes fonctionnels latéraux de la macromolécule du polymère par de nouveaux groupes fonctionnels ou de groupes d'atomes (par réaction avec des composés à poids moléculaire faible). C'est ainsi qu'en partant de la cellulose qui contient dans chacune de ses chaînes élémentaires 3 grou-

pes hydroxyles, on obtient toute une gamme d'esters. La réaction de nitration de la cellulose sera représentée par l'équation:

$$[C_6H_7O_2(OH)_3]_n + 3nHONO_2 \longrightarrow [C_6H_7O_2(ONO_2)_3]_n + 3nH_2O.$$

cellulose nitrocellulose

Dans cette réaction la chaîne principale du polymère n'est pas modifiée. La vitesse de ce type de réaction dépend le plus souvent de la vitesse de diffusion du corps à poids moléculaire faible dans la phase du polymère; 4) réactions intramoléculaires entre les groupes fonctionnels d'une même macromolécule (réactions cycliques intramoléculaires).

2. Cellulose: préparation, usage

a) Propriétés et préparation

La cellulose est un des polymères le plus répandu dans la nature et ses applications sont particulièrement nombreuses: fabrication du papier, des poudres sans fumée, de fibres synthétiques, de matières plastiques, etc...

La production mondiale des polymères synthétiques (matières plastiques, fibres synthétiques et caoutchouc) atteignit en 1957 un chiffre global de près de 6 millions de tonnes, alors que pour la même année celui de la cellulose de bois seule fut de 33,4 millions de tonnes. Plus de 80 % du bois traités par l'industrie chimique sont transformés en cellulose et pâte de bois.

La cellulose est l'élément principal des parois des cellules végétales et avec d'autres substances qui l'accompagnent forme, pour ainsi dire, le squelette de tous les végétaux. A l'état le plus pur la cellulose se rencontre dans les fibres de coton (qui en renferment jusqu'à 96-98 %) alors que dans le bois elle ne constitue qu'un des éléments, les autres étant formés par l'hémicellulose, la lignine, les cires, les huilles, les protéines, les colorants. Quant aux substances minérales leur taux ne dépasse guère 0,2-1,8 %.

L'analyse élémentaire d'un bois absolument sec montre qu'il contient en moyenne 50 % de carbone, 6,4 % d'hydrogène, 42,6 % d'oxygène et 0,1-0,2 % d'azote. Le bois sec est constitué de 40 à 60 % de cellulose α, c'est-à-dire d'une cellulose restant insoluble dans la soude caustique à 17,5-18 % à la température ordinaire.

Par conséquent, le bois sera constitué de cellulose $(C_6H_{10}O_5)_n$ polysaccharide appartenant à la classe des hauts polymères linéaires. Le poids moléculaire de la cellulose brute varie entre 50 000 et 150 000 et même davantage. Ainsi que nous l'avons signalé la cellulose communique au tissu végétal sa résistance et son élasticité, constituant le squelette de la plante.

L'h é m i c e l l u l o s e, du groupe des polysaccharides (hexosanes, pentosanes, acide polyuronique) accompagne toujours la cel-

lulose et en diffère par la longueur de sa chaîne et une résistance chimique plus faible. L'hémicellulose est plus facilement hydrolysée par les acides minéraux ou alcalis dilués et passe en solution ; les hexosanes se transforment en hexoses, sucres fermentescibles donnant naissance à de l'alcool.

La lignine, mélange complexe de matières organiques du groupe des aromatiques, contient plus d'atomes de carbone que la cellulose (61-65 %) intervenant comme cette dernière dans la structure des parois des cellules végétales leur communiquant de même solidité et élasticité. Par rapport aux autres constituants du bois, la lignine est la plus sensible aux agents chimiques, en particulier aux alcalis chauds, aux oxydants, etc... La teneur du bois en hémicellulose varie entre 17 et 40 % et en lignine entre 17 et 30 % suivant l'espèce et l'âge du bois.

Les cellules du bois renferment également d'autres substances telles que cires, résines, huiles essentielles, alcaloïdes, tanins, matières colorantes.

La préparation de la cellulose à partir du bois repose sur sa grande stabilité envers certains composés chimiques, alors que les autres substances (hémicellulose, lignine) accompagnant la cellulose, se trouvent dissoutes.

Les procédés de préparation de la cellulose peuvent être classés en 3 groupes principaux selon les solutions employées pour sa préparation : procédés acides, alcalins ou mixtes. A l'heure actuelle, l'industrie utilise les procédé suivants : les procédés au sulfite, au sulfate, au sulfate précédé d'une hydrolyse acide ou aqueuse du bois, les procédés mixtes : au sulfite et alcalin, chlorhydrique et alcalin, azotique et alcalin, et quelques autres encore. Les deux premiers sont les plus employés.

Les principales étapes d'un procédé de fabrication de la cellulose du bois sont : 1) préparation du bois ; 2) préparation de la solution de cuisson ; 3) cuisson du bois en vue de dissoudre l'hémicellulose et la lignine et 4) traitement de la cellulose obtenue, c'est-à-dire nettoyage, triage, déshydratation, pressage, découpage en feuilles suivi parfois d'une purification qui consiste en un débouillissage et d'un blanchiment. La qualité d'une cellulose dépend non seulement du procédé de traitement utilisé, mais également de la nature de l'essence, de son âge, de sa densité et de son humidité, de la présence de pourriture, de nœuds, etc...

La cellulose peut être obtenue en partant de n'importe quelle essence, cependant jusqu'à maintenant on a toujours donné la préférance aux essences peu résineuses : sapin, épicéa, hêtre qui peuvent être traités indifféremment par un des procédés de cuisson utilisés. Quant aux essences résineuses (pin), elles seront traitées plutôt par des procédés alcalins. Les fibres de cellulose du pin sont plus courtes que celles du sapin. Le bois des feuilles contient davantage de pentosanes et leurs fibres sont très courtes.

La qualité d'une cellulose dépend de la qualité du bois correspondant qui devra être soigneusement trié, provenir d'un lot homogène suffisamment entreposé pendant une durée déterminée, d'une longueur de rondin imposé (de 0,75 à 3,2 m) et d'une qualité donnée.

La préparation du bois consiste à l'écorcer, à le débarrasser des nœuds et de la pourriture, à le réduire sur des machines spéciales en copeaux de 15-30 mm de long et de 3 mm d'épaisseur.

b) Préparation par le procédé au sulfite

Préparation de la solution de cuisson. Les gaz issus du grillage des pyrites ou du soufre sont tout d'abord débarrassés des composés du sélénium, d'arsenic, de SO_3, des poussières, du soufre non brûlé, etc... dont la présence nuirait à la bonne marche de la cuisson et à la qualité même de la cellulose. Parmi les impuretés, le sélénium est le plus dangereux, car il joue le rôle de catalyseur dans oxydation des solutions de bisulfite en transformant $SO_3^{''}$ en $SO_4^{''}$. Par conséquent, sa teneur ne devra pas dépasser dans les pyrites 0,012 % et dans le soufre 0,03 %.

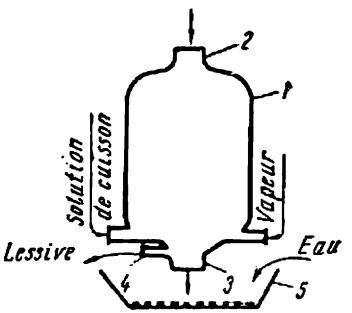


Fig. 171. Schéma de la cuve pour la cuisson de la cellulose: *1* — corps; *2* — orifice de chargement des copeaux; *3* — orifice de vidange; *4* — vanne de vidange de la lessive; *5* — collecteur

Le gaz purifié et refroidi jusqu'à 30-35 °C est envoyé dans des tours remplies de calcaire et arrosées intérieurement par de l'eau. SO_2 est absorbé et formera de l'acide sulfureux:

$$SO_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_3$$

qui, en réagissant avec le calcaire, donnera du bisulfite de calcium:

$$2H_2SO_3 + CaCO_3 \rightarrow Ca(HSO_3)_2 + CO_2 + H_2O.$$

Dans un autre type de tours arrosées intérieurement par du lait de chaux nous aurons la réaction:

$$2H_2SO_3 + Ca(OH)_2 \rightarrow Ca(HSO_3)_2 + 2H_2O.$$

La solution de cuisson obtenue sera encore saturée d'une quantité d'anhydride sulfureux provenant des gaz d'évacuation qui se forment au cours de la cuisson. La solution de cuisson contiendra donc de 2 à 6 % SO_2 et de 0,7 à 2 % CaO.

La cuisson de la cellulose est réalisée dans de grandes cuves en acier (fig. 171) ayant une capacité jusqu'à 400 m^3 (hauteur — 16 m et diamètre au niveau de la partie cylindrique 6,5 m). Les cuves sont doublées intérieurement d'une couche de béton antiacide sur laquelle, à l'aide d'un mastic spécial, on applique un carrelage en céramique antiacide. La couche réfractaire ainsi constituée aura une épaisseur de 170-180 mm. Ces dernières années on a

commencé à construire des cuves à parois bimétalliques ; ce sont des parois constituées de 2 couches, l'une extérieure — en acier au carbone, l'autre, intérieure en une mince couche d'acier antiacide résistant à l'action corrosive de la solution de cuisson.

Le travail de la cuve est périodique. Chaque cycle dure de 8 à 17 heures et comporte les opérations suivantes : 1) remplissage de la cuve de copeaux de bois et de la solution de cuisson ; 2) cuisson du mélange ; 3) évacuation du gaz et de la lessive ; 4) vidange de la cuve. Par conséquent, dès que la cuve est complètement remplie de copeaux, par sa partie supérieure on fait arriver la solution de cuisson à raison de 0,6-0,7 m^3 par m^3 de capacité de la cuve. La solution imprègne les copeaux et en même temps déplace l'air se trouvant à l'intérieur de la cuve et des copeaux. La masse est chauffée par vapeur vive insufflée à travers des robinets placés au bas de la cuve.

Le but principal de la cuisson est d'éliminer par dissolution la plus grande partie de toutes les substances autres que la cellulose (lignine, hémicellulose, etc...) tout en conservant celle-ci intacte. La cuisson comportera 2 phases : précuisson et cuisson proprement dite.

La précuisson se fait vers 105-110 °C pendant une durée 2-7 h, pendant laquelle les copeaux se tassent, sont étuvés par la vapeur vive, s'imprégnent de la lessive qui diffuse progressivement à l'intérieur des copeaux. L'anhydride sulfureux et le bisulfite de calcium se trouvant dans la lessive réagissent avec la lignine et donnent, déjà vers 70 °C, de l'acide lignosulfonique et son sel de calcium. Au cours et à la fin de la précuisson, 65-75 °C, on élimine par le tuyau de vidange une partie de gaz sulfureux, d'air, de vapeurs d'eau, etc...

La seconde phase de la cuisson ou cuisson proprement dite, se fait en élevant progressivement la température jusqu'à 135-147 °C pendant une durée 5-8 h et sous pression de 5-7 atm. Le lignosulfonate de calcium passe en solution ainsi qu'une grande partie de l'hémicellulose hydrolysée augmentant ainsi la concentration de la lessive en sucres.

La qualité d'une cellulose obtenue après cuisson dépend de sa teneur en lignine. En effet, si cette teneur dépasse 3 %, on dit que la cellulose est dure, si, au contraire, elle est inférieure à 2 %, elle sera dite molle.

La durée de la cuisson, le rendement et la qualité d'une cellulose, la consommation de vapeur et de soufre dépendent essentiellement de la qualité de la matière première, de la vitesse avec laquelle la température s'élevera à l'intérieur de la cuve, de la pression, de la composition chimique de la solution de cuisson. Un chauffage rapide de la cuve, une température finale élevée accélèrent la cuisson, mais diminuent par contre la qualité de la cellulose. Par conséquent, pour obtenir une cellulose de bonne qualité il suffira d'utiliser des solutions de cuisson à forte teneur en SO_2 et CaO. Afin d'obtenir, d'autre part, une bonne imprégnation des copeaux et un chauffage régulier

de toute leur masse, on utilisera, pendant la cuisson, une circulation forcée de la solution. Pour cela à l'aide d'une pompe réalisée en matériau antiacide, la solution est pompée de la cuve, traverse un réchauffeur et retourne dans l'appareil.

Au cours de la cuisson on procède à plusieurs évacuations de gaz et de vapeur d'eau accumulés avec récupération (absorption) de l'anhydride sulfureux non utilisé qui ira enrichir la solution de cuisson. Une fois la cuisson achevée, la pression à l'intérieur de la cuve sera abaissée jusqu'à 2-3 atm par évacuation d'une partie du mélange gazeux, après quoi le contenu de la cuve sera vidé en 8-12 min à travers un tuyau de vidange de grand diamètre.

La cellulose lavée est ensuite diluée avec de l'eau jusqu'à concentration de 1-1,2 % et pompée vers l'atelier de triage-nettoyage, où la masse passe d'abord sur le tamis d'un filtre qui retient des nœuds, ensuite traverse un bassin de décantation pour éliminer le sable et enfin, à travers une série de tamis-trieurs qui retiennent les nœuds, les copeaux de bois non cuits et les impuretés minérales. La cuisson de la cellulose se fait généralement dans des cuves à travail périodique, tandis que dans l'atelier de triage-nettoyage toutes les opérations sont réalisées en continu.

La cellulose destinée à être traitée par des procédés chimiques divers ou à être transformée en pâte à papier de teinte claire, devra subir les opérations de débouillissage et de blanchiment. Le blanchiment se fait à l'aide de produits suivants employés seuls ou en combinaison les uns avec les autres: chlore gazeux, eau de chlore, hypochlorites de calcium $Ca(OCl)_2$ ou de sodium NaClO, chlorites ($NaClO_2$ et $NaClO_2 \cdot 3H_2O$), peroxyde de chlore, eau oxygénée (H_2O_2), etc... Quant au débouillissage, c'est un lessivage effectué soit à basse température aux environs de 20 °C avec une solution de soude caustique à 12 % NaOH, soit à la température d'ébullition avec une solution à 1 % NaOH.

Les opérations de blanchiment et de débouillissage sont destinées à dissoudre la lignine, les cendres, l'hémicellulose, les résines et les produits de la dégradation de la cellulose qui n'ont pas été dissous au cours de la cuisson et à augmenter ainsi jusqu'à 92-97 % la teneur en cellulose. Par ces diverses opérations la cellulose acquiert ses propriétés particulièrement importantes pour son traitement chimique ultérieur, telles que capacité de gonflement, grande réactivité et viscosité plus uniforme.

Ensuite la cellulose est soigneusement lavée à l'eau de façon à éliminer le plus complètement possible le chlore et les produits acides, puis séchée partiellement jusqu'à une teneur de 6 à 12 % d'eau et enfin mise en feuilles destinées au papier d'emballage.

c) Procédé au sulfate et autres procédés de préparation de la cellulose

Dans ce procédé les copeaux de bois sont cuits dans une solution alcaline constituée par de la soude caustique et du sulfure de sodium ;

ce dernier donnant dans la solution aqueuse du sulfhydrate de sodium et de la soude caustique :

$$Na_2S + H_2O \longrightarrow NaSH + NaOH.$$

Cette solution est dite l e s s i v e b l a n c h e. La quantité de soude employée est d'environ 20 à 25 % du poids des copeaux mis en œuvre. La masse en cuisson sera le siège de transformations chimiques complexes ; la lignine, à l'état de sulfures, avec l'hémicellulose passent toutes deux en solution et constitueront ce que l'on appelle la lessive noire.

L a c u i s s o n est réalisée dans des cuves non isolées par du réfractaire d'une capacité jusqu'à 180 m³ à fonctionnement périodique. Le chauffage se fait soit par de la vapeur vive, soit par de la lessive chaude arrivant d'un réchauffeur installé en dehors de l'appareil. Au cours de la cuisson il se forme des produits volatils : essence de térébenthine, alcool méthylique, etc. qui sont évacués périodiquement. Ce procédé permet une durée de cuisson beaucoup plus courte que dans le procédé au sulfite 3,6-8 h à la température de 165-175 °C et sous une pression de 8-10 atm.

La vidange de l'appareil et l e t r a i t e m e n t ultérieur de la cellulose (nettoyage, blanchiment, etc...) se font d'une façon analogue à celle pratiquée pour la cellulose obtenue par le procédé au sulfite.

Pour compenser les pertes en alcali on en ajoute sous forme de sulfate de sodium pulvérulent dans la lessive noire concentrée à 35 % d'eau (d'où le nom donné à ce procédé) qui sera ensuite calcinée dans un four spécial. Pendant ce chauffage la partie organique de la lessive sera détruite, tandis que la majorité du sulfate est réduite en sulfure :

$$Na_2SO_4 + 2C \rightleftarrows Na_2S + 2CO_2.$$

et NaOH passe à l'état de Na_2CO_3 :

$$2NaOH + CO_2 \longrightarrow Na_2CO_3 + H_2O.$$

La masse fondue constituée de Na_2CO_3, Na_2S, Na_2SO_4 est dissoute dans l'eau et la lessive verte formée est ensuite traitée à l'ébullition par de la chaux blanche, Na_2CO_3 se transforme par caustification en NaOH :

$$Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 \longrightarrow 2NaOH + CaCO_3.$$

Après l'élimination de $CaCO_3$ la solution alcaline (lessive blanche) contenant : NaOH, Na_2S, Na_2CO_3, Na_2SO_4, retournera dans la cuve pour une nouvelle cuisson.

En ce moment on tend de plus en plus à pratiquer l a c u i s s o n c o n t i n u e. Les appareils se présentent sous la forme d'une cuve ou d'un tuyau à alimentation continue en copeaux, d'un côté, et vidange de la cellulose finie de l'autre, avec un rendement de 300-400 t par 24 h. Les divers types d'appareils de cuisson selon la durée

de séjour de la matière première dans l'appareil peuvent être classés en deux groupes: appareils dans lesquels la matière première séjourne jusqu'à 4 heures, et ceux destinés à une cuisson accélérée (moins d'une

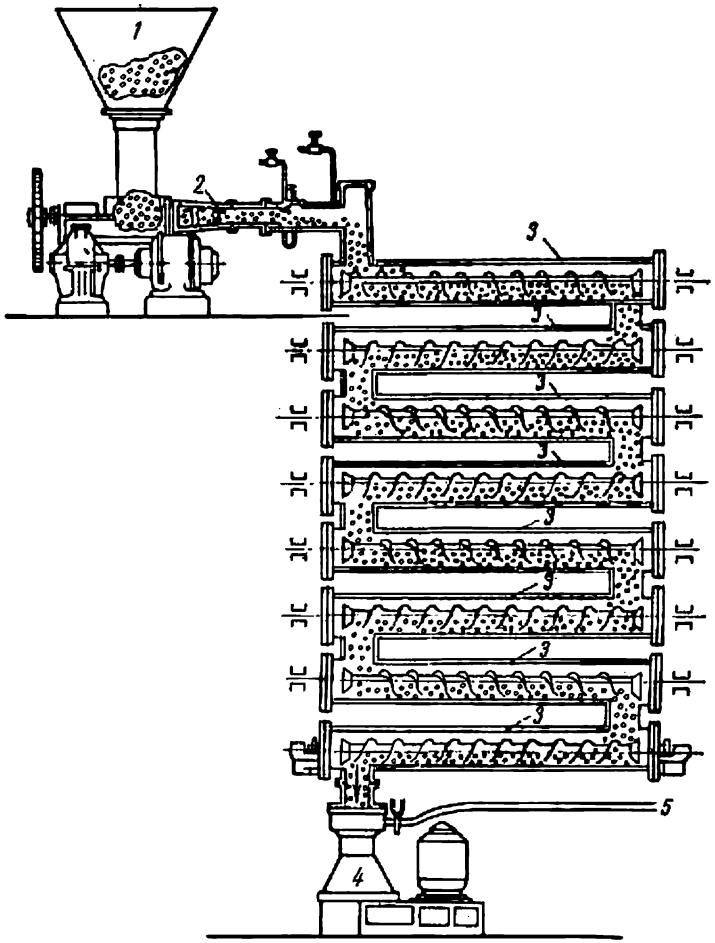


Fig. 172. Cuve de cuisson tubulaire type « Pandia »: *1* — trémie d'alimentation; *2* — vis sans fin; *3* — tube de cuisson muni d'une vis sans fin; *4* — dispositif de vidange; *5* — tuyau de sortie des gaz

heure). La figure 172 représente le schéma d'une cuve multitubulaire « Pandia » de 2 à 8 tubes superposés de 6 à 10 m de long et de 300 à 1200 mm de diamètre. Chacun de ces tubes est muni intérieurement d'une vis sans fin destinée à déplacer la masse en réaction vers la sortie du tube.

La lessive et la vapeur sont injectées dans l'appareil par des gicleurs disposés le long de la partie supérieure du premier et du second tube cuisseur. La cuisson est menée sous une pression ne dépassant pas 12 atm et à une température 180-190 °C.

Un des principaux avantages du procédé au sulfate réside dans la possibilité de traiter aussi bien les bois résineux que les feuillus, les résidus des scieries et des coupes de forêt ; de même la régénération de la lessive y est relativement commode. En dehors des procédés de préparation de la cellulose et de la pâte de bois examinés ci-dessus, il en existe encore d'autres.

Citons, par exemple, parmi les procédés alcalins, le procédé au natron avec une lessive de cuisson constituée de NaOH et dont la réactivation est faite par addition de soude.

A partir de feuillus ou de plantes annuelles, la cellulose et l'hémicellulose sont obtenues à l'aide du sulfite ou de bisulfite de sodium (Na_2SO_3 et $NaHSO_3$) en présence d'une lessive. Dans ce procédé, dit neutro-sulfiteux, la concentration des sels est maintenue dans le rapport $SO_2 : Na_2O < 1$. Une lessive de soude de ce type dissout surtout la lignine.

Ces dernières années on assiste à l'emploi de plus en plus grand des procédés mixtes. C'est ainsi que dans le procédé acido-basique les copeaux de bois sont traités d'abord par une solution de bisulfite de sodium pendant 5-6 h à la température de 150 °C avec un pH 4,5-5 et, ensuite, après élimination de la lessive formée, pendant 1-2 h par une solution de carbonate de soude à 166 °C avec un pH de 8,5 et même plus élevé.

On commence à utiliser également le procédé chlorobasique. Dans ce cas la paille ou les copeaux de bois (tremble, peuplier) sont traités successivement par une lessive de soude et le chlore gazeux. Les produits provenant de la décomposition de la lignine et des autres produits accompagnant la cellulose, seront éliminés et traités par une lessive diluée. Dans ce cas le rendement en cellulose atteint 38-45 %.

Un autre procédé, dit azoto-basique, est réalisé en présence de réactifs hydrotropiques. Dans le premier procédé, les végétaux sont chauffés avec de l'acide nitrique à 2-4 % pendant une heure et, après un lavage à l'eau chaude, retraités par une lessive de concentration à peu près identique. Rendement en cellulose : 40-43 %. Dans le second procédé, la cuisson est réalisée en présence d'une solution aqueuse à 10-30 % de sels organiques (sulfate de toluène ou xylosulfate de sodium), qui dissout les composés de la lignine.

L'industrie des pâtes de bois destinées à la fabrication du papier et du carton se développe de plus en plus. La pâte ordinaire est obtenue par déchiquetage du bois sur des meules en pierre à surface rugueuse arrosées par de l'eau : les défibreurs.

La pâte chimique obtenue soit à partir de rejets imprégnés de so-

lutions chimiques et déchiquetés sur des défibreurs, soit de copeaux également imprégnés de solutions chimiques et déchiquetés sur des raffineurs de différents modèles. Les rendements sont assez élevés et atteignent 85 %. Quant à sa solidité elle sera de 2 à 3 fois supérieure à celle de la pâte ordinaire.

Dans le tableau ci-dessous nous avons figuré les diverses dépenses qui interviennent dans la fabrication d'une tonne de fibre:

Frais de fabrication par tonne de fibre produite Tableau 28

Rejets	Pâte de bois	Pâte chimique	Cellulose sulfitique	Hémicellulose	Cellulose à sulfate
Rejets bien tassés, m^3	2,45-2,5	2,5-3	4,5-6,1	2,25-3,6	3,7-5,5
Energie électrique, kw	1225-1385	650	450	255	255-285
Vapeur (7 atm) Mcal	—	0,6	0,95-1,1	1,4	1,9-2,3
Eau pure, m^3 . . .	10	20	150-180	36	120-160

Il serait rationnel du point de vue économie à ce que l'industrie de la cellulose soit annexée à celle de l'électrochimie du chlore et de la soude caustique.

d) Produits gazeux et lessives provenant de la fabrication de la cellulose

Parmi les produits gazeux issus de la fabrication de la cellulose l'on utilise le mélange du cymol et des carbures terpeniques obtenus sous forme de l'huile sulfitique. Quant à SO_2, il est absorbé par la solution de cuisson acide. **La lessive sulfitique** qui se sépare après cuisson de la cellulose à raison de 10-12 t par 1 t de cellulose produite, est constituée pour plus de la moitié de substances organiques issues du bois: acides lignosulfoniques à divers degrés de sulfonation et de polymérisation, sucres — produits d'hydrolyse de l'hémicellulose, acides formique et acétique, cymol, furfurol, etc...

Près de 65 % de sucres (hexoses) se retrouvent dans la lessive après neutralisation de celle-ci et seront utilisés pour la production de l'alcool éthylique par fermentation de levures:

$$C_6H_{12}O_6 \longrightarrow 2C_2H_5OH + 2CO_2.$$

On obtient un produit à faible teneur en alcool, appelé « piquette » d'où l'on recupère par distillation 80-90 l d'alcool pur par tonne de cellulose.

Après distillation de l'alcool il reste un résidu, le marc, contenant tous les pentoses, sucres non fermentescibles, avec lesquels on prépare des levures destinées à l'alimentation du bétail.

Le marc, après concentration jusqu'à une teneur de 50 % d'eau, est employé en fonderie pour préparer des fixateurs. Il est également utilisé dans l'industrie du pétrole, pour la fabrication du ciment plastifiant, de la brique moulue non cuite, pour l'agglomération et la flottation des minerais, pour la fabrication de meules abrasives,

de peintures spéciales, de détergents, de charbon en briquettes, d'électrodes, de cartons isolants, etc...

A partir des composés lignosulfoniques on extrait des tannins, de la vanilline. L'extrait sec de la lessive sulfitique est employé comme combustible. Cependant par tous les procédés que nous venons d'énumérer on n'arrive pas à extraire la totalité des éléments chimiques contenus dans les solutions alcalines employées pour la cuisson de la cellulose. Généralement une grande partie de ces solutions sont encore envoyées directement dans les cours d'eau. Dans ce cas il est tout à fait indispensable de les neutraliser au préalable de façon à éviter de contaminer les eaux fluviales.

La cuisson au sulfate donne également des sous-produits d'où l'on extrait du savon et de la térébenthine dont le rendement, pour le bois de sapin, atteint près de 1 kg par tonne de cellulose produite, et de 5-8 kg pour le bois de pin. Les principaux utilisateurs de la cellulose sont les industries du papier et du carton, les usines fabriquant les fibres synthétiques, les plastiques, les films cinématographiques, la poudre sans fumée, etc.

Fabrication du papier. La masse formée de fibres et de divers produits chimiques entrant dans la formule de préparation du papier, est déversée sur un tapis sans fin se déplaçant en toile de cuivre d'une machine à fabriquer le papier. L'eau passe à travers les mailles de la toile, tandis que les fibres de bois s'enchevêtrent en tous sens et forment un ruban de papier qui sera ensuite pressé entre des rouleaux et séché.

Pour que les fibres se disposent d'une façon homogène et régulière elles seront au préalable finement triturées. Le papier de qualité supérieure est préparé à partir d'une cellulose qui a subi un blanchiment, tandis que la masse cellulosique destinée au papier journal sera constituée de 25 % de cellulose non blanchie et de 75 % de pâte de bois.

e) Esters cellulosiques

La cellulose ne possédant pas elle-même aucune plasticité devra pour l'acquérir être transformée en esters cellulosiques.

Par action des acides la cellulose formera des esters complexes: nitrates, acétates, etc; cependant, la cellulose, comme n'importe quel autre alcool peut donner également des esters simples: éthylcellulose, benzylcellulose, etc...

Toutes les matières plastiques à base de divers esters cellulosiques sont thermoplastiques et peuvent être obtenues par tous les procédés utilisés pour ce groupe des substances plastiques à l'exception des matières plastiques inflammables à base de nitrate.

Par action sur la cellulose d'un mélange d'acides nitrique et sulfurique, on obtient l'ester nitrique de cellulose. A partir d'un ester à 12 % d'azote (colloxyline) on prépare le collodion utilisé en médecine et pour la fabrication de films photographi-

ques. Le pyroxyline, à 12,5-13 % d'azote, est employé pour la fabrication de la poudre sans fumée.

Par dissolution du colloxyline, à 10,7-11,2 % d'azote dans l'alcool camphré à 30 %, et l'élimination ultérieure de l'alcool on obtient une matière plastique à consistance cornée — le celluloïd (25 % de camphre, 75 % de colloxyline) qui, par chauffage, devient plastique, se modèle facilement par pression ou par extrusion. Cette propriété du celluloïd est largement utilisée aujourd'hui pour le moulage d'objets de formes complexes. Le celluloïd se teinte et se travaille facilement, les articles fabriqués en cette matière sont très légers et d'aspect agréable.

En traitant la cellulose par l'anhydride acétique en présence d'acide chloreux (catalyseur) dans un milieu de benzène ou de chlorure de méthylène, on obtient l'acétate de cellulose, produit important pour la fabrication de plastiques, de la soie à l'acétate, de vernis, de bandes isolantes et de films cinématographiques.

L'acétobutyrate de cellulose est obtenu par action des anhydrides acétique et butyrique sur la cellulose. C'est une substance ayant une bonne résistance thermique et à l'humidité.

Par action du chlorure d'éthyle sur une alcalicellulose on obtient l'éthylcellulose, substance de base de la fabrication des plastiques.

Par addition aux esters cellulosiques de plastifiants, de charges ou de colorants, on obtient des matières thermoplastiques appelées éthroles. Ces substances présentent de bonnes qualités physiques, mécaniques et diélectriques; par contre elles résistent mal à la chaleur. On les emploie dans les industries de l'automobile, de l'aviation pour la fabrication de volants, de poignées, de tableaux de bord, etc...

3. Fibres chimiques

a) Types, propriétés, usage

On désigne sous le nom de fibre des corps filamenteux dont la longueur est de beaucoup de fois supérieure à la largeur, celle-ci étant de l'ordre de quelques microns. Les substances fibreuses sont très répandues dans la nature: textiles, fourrures, cuir, papier, etc...

Jusqu'au début du XXe siècle les fibres textiles et les tissus dont ils étaient fabriqués étaient d'origine uniquement naturelle: coton, laine, lin, soie naturelle, chanvre, jute, etc. Cependant, à la longue, leurs qualités et leurs quantités ne pouvant plus satisfaire les besoins sans cesse grandissant de l'industrie et du commerce, on a dû faire appel aux fibres artificielles et synthétiques.

La première fibre artificielle fut créée par l'Anglais Swen en 1883 par passage forcé à travers une filière d'une solution alcoolique de nitrocellulose. La fibre de soie obtenue présentait cependant un cer-

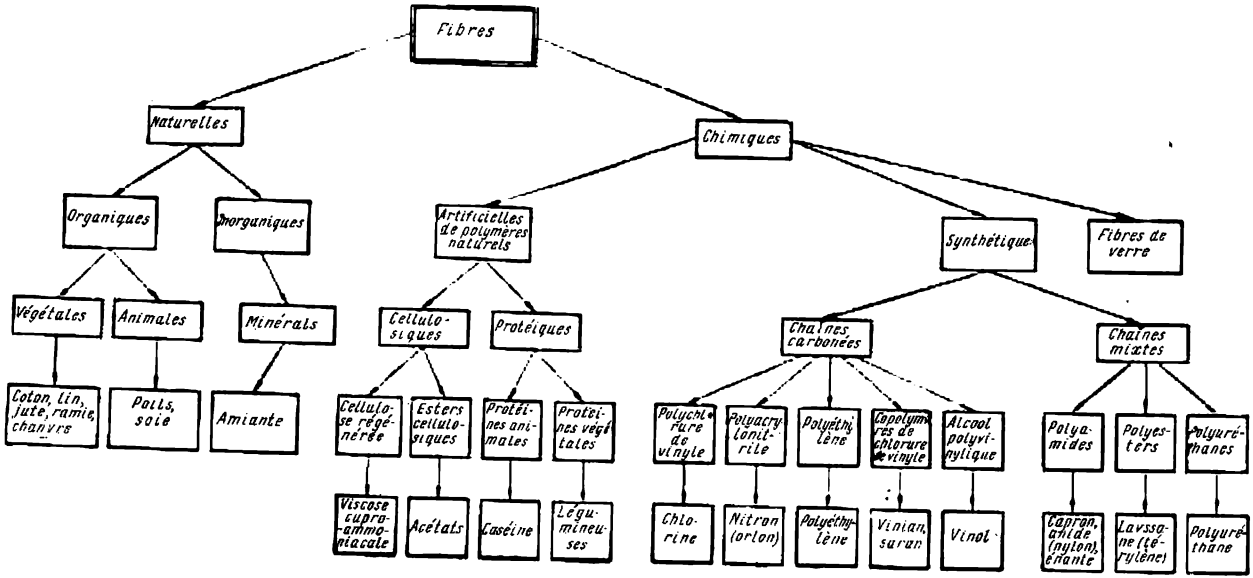


Fig. 173. Classification sommaire des fibres

tain nombre de défauts dont le principal était son inflammabilité. Au début du XXe siècle on commença à préparer industriellement la fibre de viscose et la fibre cupro-ammoniacale. Après la première guerre mondiale, l'industrie lança sur le marché la fibre d'acétate et, dès 1938-1940, fut mis au point la fabrication des premières fibres synthétiques. A l'heure actuelle, on compte plus de 500 types différents de fibres synthétiques dont près de 25 sont fabriquées par la grande industrie chimique mondiale. La demande en est devenue tellement grande que leur production a dépassé la production des fibres naturelles prises dans leur ensemble à l'exception du coton qui garde encore sa première place.

D'après leur origine, les fibres se classent en fibres n a t u r e l l e s et fibres c h i m i q u e s. Ces dernières à leur tour se divisent en fibres a r t i f i c i e l l e s, préparées à partir de polymères existant déjà à l'état naturel (cellulose, caséine) et fibres s y n t h é t i q u e s préparées en partant de polymères obtenus à partir de substances monomères. Pour faciliter leur étude nous avons représenté ci-contre une classification schématique des fibres chimiques d'après leur origine et leur composition chimique (fig. 173).

Le domaine d'application des fibres chimiques croît sans cesse. Ceci s'explique par les considérables avantages économiques de leur préparation qui est totalement indépendante des conditions climatiques et des sols, et dont la source des matières premières est pratiquement inépuisable, ainsi que de la possibilité que l'on a d'obtenir des fibres avec des qualités toujours nouvelles et inédites. C'est ainsi que du point de vue frais de main d'œuvre (par tonne de fibre produite) nous relevons les chiffres suivants (en journées de travail) pour la laine (lavée) — 400, pour le coton — 208, alors que pour la viscose 50 seulement, c'est-à-dire 4 fois moins que pour le coton et 8-9 fois moins que pour la laine.

Les propriétés des fibres naturelles ne varient que dans des limites assez étroites; alors que les fibres chimiques peuvent avoir des propriétés imposées à l'avance selon l'usage auquel on les destine. Les fibres chimiques servent à fabriquer un nombre considérable d'articles: tissus, fourrures, vêtements, chaussures, tapisserie, articles de sport, draperies, brosses, mercerie, simili-cuir, ainsi que des articles industriels: ficelles, tissus filtrants, tapisserie pour les voitures automobiles, articles de pêche imputrescibles dans l'eau, cordage, toiles, parachutes, ballons-aérostats, scaphandres, fourrures artificielles, isolateurs électriques, courroies de transmission, fil chirurgical, vêtements de travail, etc...

b) Principe de fabrication

La fabrication de fibres chimiques à partir aussi bien de polymères naturels que de résines synthétiques tout en ayant beaucoup d'analogie possède néanmoins certaines particularités spécifiques. En principe, indépendamment de la matière première utilisée, la

technique de fabrication des fibres chimiques comporte les 4 phases suivantes.

Préparation de la matière de base (demi-produit). Dans le cas où la matière première est constituée de polymères naturels, la première chose à faire c'est de la débarrasser des impuretés. Alors que dans le cas de fibres synthétiques, on commence par préparer les résines synthétiques qui serviront à fabriquer les fibres. Les divers polymères constituant la matière première devront satisfaire à un certain nombre de conditions: 1) avoir une structure moléculaire linéaire qui permettra, d'une part, de les dissoudre ou de les fondre pour obtenir la fibre et, d'autre part, d'orienter les molécules dans la fibre; 2) avoir un poids moléculaire compris entre 15 000 et 100 000, les molécules à poids moléculaire faible donnant une fibre fragile, tandis que celle à poids moléculaire trop élevé seront peu mobiles et la formation de la fibre sera difficile; 3) le polymère doit être très pur car la présence de la moindre impureté diminuera la résistance de la fibre.

Préparation de la solution de viscose. La fabrication des fibres ne peut être réalisée avec n'importe quel polymère naturel ou synthétique. En effet, une des conditions essentielles est l'obtention de polymères soit à l'état de solution visqueuse concentrée à 7-25 % dans des solvants courants (alcali, acétone, alcool), soit à l'état fondu. Ce n'est donc qu'à l'état de solution ou à l'état fondu qu'il sera possible de diminuer suffisamment la cohésion moléculaire et d'orienter les molécules obtenues parallèlement à l'axe de la future fibre. Par conséquent, sous l'action d'agents chimiques la cellulose passe à l'état de solution. Certaines résines se dissolvent dans l'acétone ou fondent sous l'action de la chaleur. Pour obtenir une solution ou une masse fondue exemptes d'impuretés où de particules non dissoutes, on lui fait subir de 2-4 filtrations suivies d'une élimination des bulles d'air. A ce moment on incorpore dans la solution les colorants et d'autres substances qui communiqueront au produit fini une teinte et une matité désirées.

Filature. C'est le stade du processus le plus délicat qui consiste à faire passer sous pression la solution de viscose au travers de filières à trous multiples (jusqu'à 25 000 par filière avec un diamètre de l'ordre de 0,04 mm). A la sortie de la filière le filament tombe dans un bain de coagulation où sous l'effet de réactions chimiques le polymère se dissout ou précipite, autrement dit le mince fil durcit et forme un filament. Ce procédé, dit procédé « au mouillé », est utilisé pour la fabrication de la fibre de viscose et de la fibre cupro-ammoniacale. Par contre, si le durcissement du fil est obtenu sous l'effet d'un courant d'air chaud produisant l'évaporation du solvant qui retournera ensuite dans le circuit, le procédé est dit procédé « au sec »; il est utilisé en particulier pour la fabrication de la fibre d'acétate et de quelques autres fibres synthétiques. Le durcissement du filament à la sortie des filières peut être également réalisé à l'aide

d'un courant d'air froid, dans ce cas le procédé est dit procédé « au froid » (capron, anide). Par conséquent, le procédé du durcissement employé dépendra de la nature de la fibre à fabriquer.

Les fibres ainsi formées seront ensuite par l'intermédiaire de toute une série de mécanismes de transmission dirigées vers une installation où le fil sera soumis à l'étirage à l'aide de dispositifs d'enroulement (bobines, poulies, force centrifuge). Pendant cette opération les macromolécules linéaires se disposent parallélement à l'axe de la fibre (fig. 174). En modifiant les conditions du filage et de l'étirage, on modifie en même temps les qualités de la fibre, puisque la structure et la tenacité de celle-ci dépendent dans une certaine mesure des conditions de l'étirage.

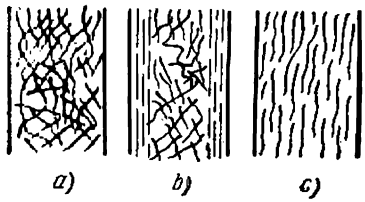


Fig. 174. Orientation des macromolécules linéaires au cours du filage: *a*) orientation au hasard; *b*) orientation partielle; *c*) orientation ordonnée

Indépendamment du procédé de fabrication utilisé, les fibres chimiques peuvent être obtenues sous forme soit des fils continus de rayonne, soit de fils coupés (30-150 mm de long) qui portent le nom de fibrannes. La soie artificielle est utilisée directement par les usines de tissage ou fabriquant des articles en tricot, tandis que les fibrannes devront être d'abord transformées en fil soit à l'état pur, soit mélangé à d'autres fils.

Apprêtage. Cette opération consiste à communiquer à la fibre des qualités particulières nécessaires pour son traitement ultérieur. Pour cela on commence par la laver à grande eau pour débarrasser de toutes impuretés qu'elle a pu retenir au cours des diverses opérations antérieures. Ensuite, la fibre subira le blanchiment, parfois aussi une teinture par des colorants en outre, en la traitant par une solution savonneuse ou contenant une substance grasse on lui communique une surface brillante qui facilitera beaucoup son manipulation dans les usines de tissage. Après séchage le fil de rayonne subit l'opération de retordage et de dévidage sur des écheveaux ou des bobines, tandis que les fibrannes sont conditionnées en balles.

c) Fibres de viscose

La fibre artificielle de viscose est généralement préparée à partir de la cellulose.

La solution de viscose est obtenue par action d'une solution de soude caustique à 18-10 % sur de la cellulose en feuilles (600 × 800 mm) à teneur en eau de 5-6 % (traitement de mercerisation). La cellulose imprégnée de la solution de soude gonfle considérablement et dissout la partie considérable d'hémicellulose, et la cellulose se transforme en une substance nouvelle—l'alcalicellulose:

$$[C_6H_7O_2(OH)_3]_n + nNaOH \longrightarrow [C_6H_7O_2(OH)_3 \cdot NaOH]_n.$$

La soude absorbée sera ensuite facilement éliminée par lavage à l'eau suivi d'un essorage entre une série de rouleau ; la solution sodique récupérée est régénérée par une suite d'opérations : filtration, addition de soude caustique fraiche, décantation et retour dans le circuit pour une nouvelle opération de mercerisation.

L'alcalicellulose est soumise à un déchiquetage et conservée en cet état dans des conditions spéciales à 20-22 °C. Au cours de cette opération, qui porte le nom de maturation préliminaire, sous l'effet de l'oxydation par l'oxygène de l'air dans un milieu alcalin, le degré de polymérisation de la cellulose diminue, ceci permettra donc de régler à volonté la viscosité de la solution de viscose. L'alcalicellulose ainsi dégradée sera traitée par carbosulfure (xanthatogénation de la cellulose) en donnant du xanthate de cellulose brun orangé qui, à la différence de la cellulose initiale se dissout facilement dans une solution diluée à 4-7 % de soude caustique. La solution visqueuse ainsi obtenue porte le nom de viscose. Schématiquement la réaction se ferait de la façon suivante :

$$[C_6H_7O_2(OH)_3 \cdot NaOH]_n + nC\begin{matrix}S\\S\end{matrix} \rightleftarrows \left[\begin{matrix}OC_6H_9O_4\\C=S\\SNa\end{matrix}\right]_n + nH_2O.$$

Autrefois, les diverses opérations que nous venons de citer se faisaient successivement dans 4 ou 5 appareils différents (cuve-presse, déchiqueteur, baratte, mixeur). Aujourd'hui, en URSS, toutes ces opérations sont réalisées dans un seul et même appareil la machine à viscose (fig. 175).

Cet appareil, d'une capacité de 22 m³ (longueur 7,5 m, hauteur 4 m) est constitué d'une double paroi métallique permettant de le refroidir. A l'intérieur sont montés 2 bras mobiles en forme de Z tournant avec une vitesse de 900-1000 t/m destinés, d'une part, à réduire l'alcalicellulose en menus morceaux et, d'autre part, à mélanger la masse pendant les phases de la maturation, de la xanthogénation et du début de la dissolution. L'appareil fonctionne d'une façon continue et possède un dispositif d'enregistrement de la marche.

La solution ainsi préparée ne peut être aussitôt utilisée pour le filage, elle doit encore subir une certaine maturation. Pour cela la solution de xanthate est tout d'abord débarrassée des impuretés solides sur un filtre presse (fig. 175), ensuite abandonnée à elle-même à une température constante (14-17 °C) pour une durée de 24-60 h, c'est ce que l'on appelle la maturation de la viscose.

Au cours de cette maturation la masse sera le siège de modifications chimiques colloïdales ; la viscose perd sa stabilité première et coagule. A la suite d'une saponification partielle du xanthate le degré d'estérification de la cellulose diminue. Les bulles d'air renfermées dans la masse s'en échappent très lentement, c'est le phénomène de la désaération. La composition chimique moyenne de la viscose est la suivante :

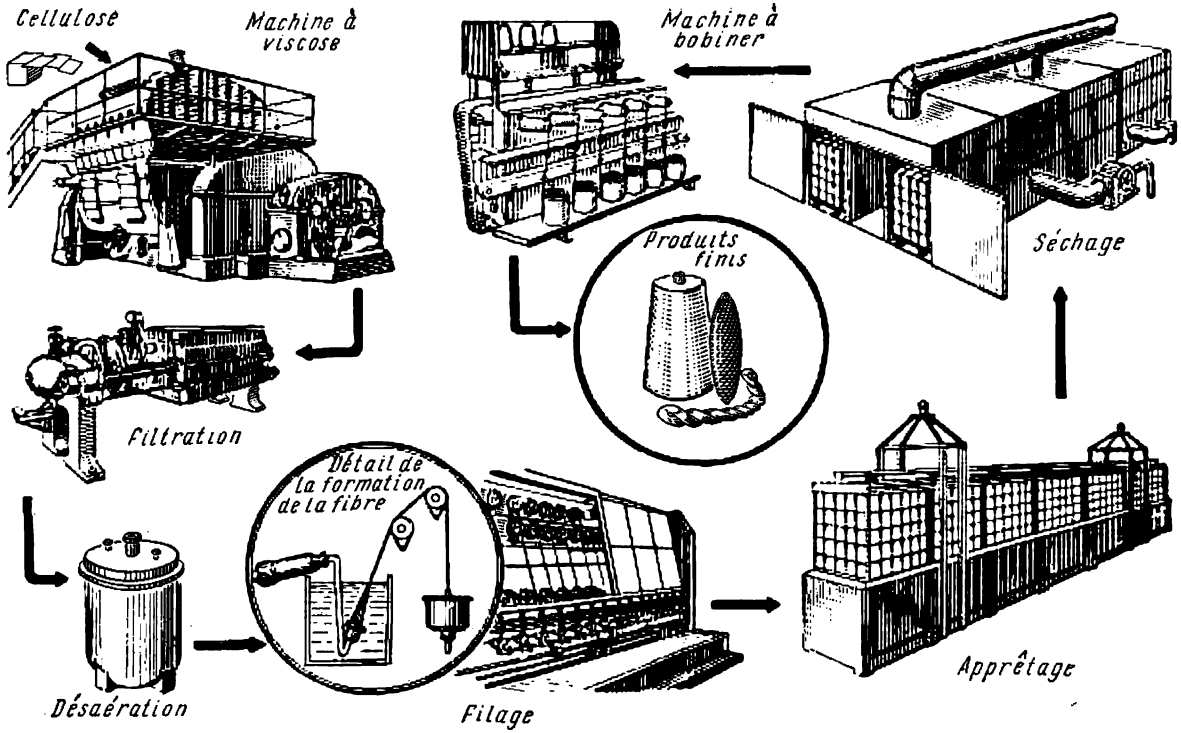


Fig. 175. Schéma de la fabrication de la fibre de viscose

cellulose 6-9 %, soude caustique 6-7 %, soufre 2,2-2,3 %, eau 80-83 %.

Après filtration et désaération la solution de xanthate, transparente et légèrement teintée en jaune, est envoyée à l'aide soit d'un courant d'air comprimé, soit d'une pompe à engrenage vers l'atelier de filage pour y être transformée en fil. Ce processus est représenté schématiquement sur la figure 175 et plus en détail sur la figure 176. Une quantité déterminée de la solution de viscose est puisée par la pompe à engrenage *2* qui l'envoie sous pression au travers le filtre *3*. Ensuite la solution est amenée par le tube en verre *4* vers la filière *6* située dans la cuve de coagulation *5* remplie d'un mélange liquide constitué d'acide sulfurique dilué à raison de 80-150 g/l, de Na_2SO_4 à raison de 160-320 g/l et $ZnSO_4$ à raison de 10-100 g/l, le tout étant porté à la température de 45-50 °C. Vitesse du filage : 75-100 m/min.

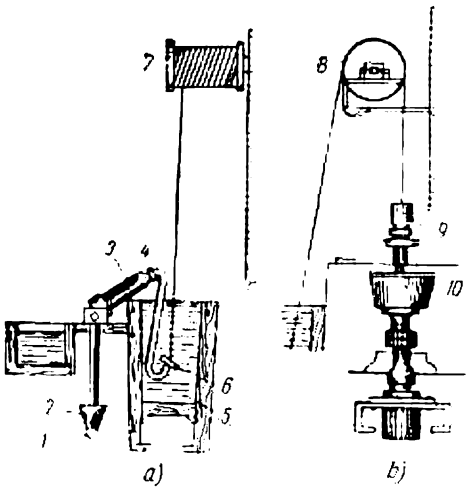


Fig. 176. Schéma de la machine à filer. Procédé de filage: *a*) par bobinage; *b*) par force centrifuge: *1* — tube d'amenée de la viscose; *2* — pompe; *3* — filtres à bougies; *4* — tube de verre; *5* — cuve de coagulation; *6* — filière; *7* — bobine; *8* — poulie; *9* — entonnoir; *10* — centrifuge

La cuve sera le siège des réactions suivantes : 1) coagulation de la viscose sous l'action des électrolytes contenus dans le bain de coagulation ; 2) décomposition des xanthates de cellulose sous l'action de l'acide :

$$\left[\begin{matrix} & OC_6H_9O_4 \\ C & = S \\ & SNa \end{matrix}\right]_n + nH_2SO_4 \longrightarrow [C_6H_{10}O_5]_n + nCS_2 + nNaHSO_4 ;$$

et 3) décomposition des impuretés sulfurées contenues dans la viscose avec formation de H_2S et CS_2.

Le bain de coagulation est constamment régénéré. Les fibres constituées de cellulose régénérée, après étirage, sont enroulées en bobines. On distingue 2 modes de la mise en bobine (fig. 176) : par force centrifuge et par bobinage proprement dit. Dans le premier cas le fil est repris par la poulie *8* et amené à travers l'entonnoir *9* à l'intérieur du pot tournant monté sur une broche électrique tournant à une vitesse de 6000-10000 t/min. Au cours de cette opération le fil subit un certain retordage (fig. 176, *b*).

Dans le procédé par bobinage (fig. 176, *a*) l'amenée de la solution, la formation du fil et son étirage se font de la même façon que dans le cas précédant, mais à la sortie de la filière le fil après avoir été enroulé sur une bobine tournante devra subir encore l'opération du retordage sur des machines spéciales.

Dans l'atelier d'apprêtage (fig. 175), le fil obtenu est lavé dans l'eau douce en vue d'éliminer l'acide, les sulfates et les sels solubles. Ensuite il passera par les stades suivants: lavage dans une solution diluée alcaline (élimination du soufre ou désulfuration), lavage dans une solution diluée acide (élimination des sels difficilement solubles), blanchiment (élimination des traces de fer et d'autres substances colorantes).

Pour donner au fil une certaine souplesse, une élasticité pour qu'il puisse glisser plus facilement sur les métiers à tisser, on l'imprègne d'une substance lubrifiante. Après séchage le fil est rebobiné, conditionné et livré au consommateur.

Le considérable essor du fil de viscose est dû à l'abondance de la matière première et à son prix de revient peu élevé. La fibre de viscose est insoluble dans les solvants organiques habituels, résiste bien à l'action de la chaleur jusqu'à une température de 100-120 °C. Sa tension de rupture varie de 20 (fil ordinaire) à 54 kg/mm² (fil extradur). Parmi ses défauts signalons sa mauvaise résistence à l'action des alcalis et, à l'état humide, la diminution de 40 à 50 % de sa tension de rupture. Au cours de ces dernières années, en France et ailleurs, on a mis au point un nouveau procédé pour préparer un fil de viscose n'ayant plus les inconvénients signalés et qui, par sa structure et ses qualités se rapproche beaucoup du fil de coton naturel.

A partir de la viscose on prépare outre la rayonne, le cellophane, les ficelles, les bouchons de bouteilles, les fourrures artificielles.

d) Fibres d'acétate

Par action de l'anhydride acétique sur la cellulose en présence d'acide acétique ou de chlorure de méthyle, et d'acide sulfurique ou chlorhydrique comme catalyseur, il se forme de l'acétate de cellulose :

$$[C_6H_7O_2(OH)_3]_n + 3n \begin{matrix} CH_3CO \\ CH_3CO \end{matrix} \!\!>\!\! O \longrightarrow [C_6H_7O_2(OCOCH_3)_3]_n + 3nCH_3COOH.$$

Ensuite, par saponification partielle, l'acétate de cellulose se dissout dans un mélange d'acétone et d'alcool (dans le rapport 85 : 15), la réaction étant réalisée dans des dissolveurs verticaux munis d'agitateurs à pales. Après filtration et dégazage la solution d'acétate est soumise au filage par le procédé « au sec » (fig. 177). La solution chaude traverse des cylindres verticaux à double paroi munie d'une isolation thermique et montés à l'intérieur de la machine à filer ; un courant d'air purifié chaud à 55-70 °C est envoyé à intérieur du cylindre, tandis qu'un courant d'eau à 75-85 °C circule dans la double paroi.

Sous l'action de la chaleur le solvant s'évapore, le fil durcit, se transformant en une fibre élastique, continue, qui s'enroule sans subir de retordage sur une bobine placée au bas du cylindre. Les vapeurs d'acétone et d'alcool sont récupérées de l'air s'échappant du cylindre.

La fibre d'acétate étant un ester complexe de cellulose constitué pour 78-83 % de groupes acétyle et pour 17-28 % de groupes hydroxyle, aura des qualités différentes de celles de la rayonne. En effet, sa densité est plus faible et à l'état humide elle perdra moins sa solidité que la rayonne. Par contre, son allongement élastique étant près de 2 fois plus élevé, les tissus fabriqués avec cette fibre se froisseront très peu. En outre, les fibres d'acétate possèdent un pouvoir isolant électrique très marqué.

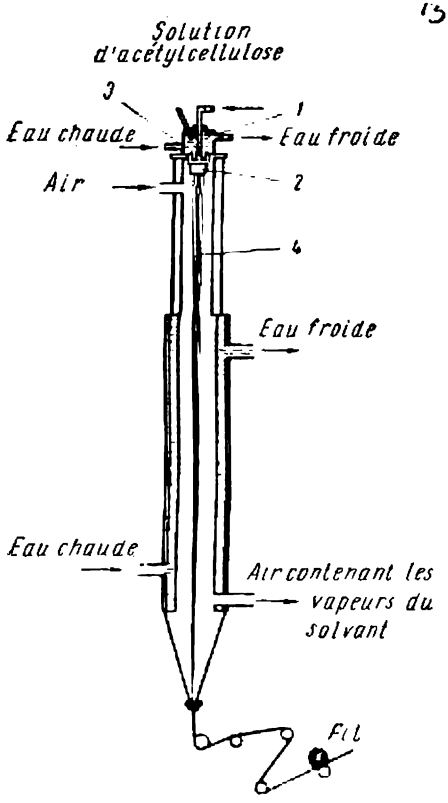


Fig. 177. Schéma du filage de la fibre d'acétate: *1* — tête de la filière; *2* — filière; *3* — solution chaude; *4* — fibre

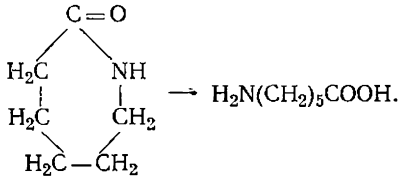
On fabrique également des fibres à partir du triacétate de cellulose primaire sans lui faire subir la saponification.

e) Fibres de polyamides et de polyesters

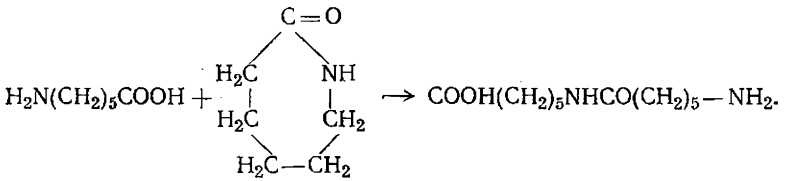
La fibre de polyamide ou c a p r o n est préparée à partir d'une résine synthétique issue du lactame de l'acide aminocaproïque ou caprolactame. Ce dernier est obtenu sous forme d'une poudre blanche en partant du phénol, du benzène ou du cyclohexane, (chapitre XVIII).

Le caprolactame est fondu dans une cuve émaillée munie d'agitateurs, à paroi double permettant de la chauffer à une température donnée (70-75 °C). On obtient une masse peu visqueuse qui sera additionnée d'un activeur (0,5-1 % d'acide acétique) et 5-10 % d'eau, filtrée et polymérisée dans un autoclave en acier. La polymérisation est réalisée dans une atmosphère d'azote pur à la température de 250 °C et sous une pression de 15 atm pendant 10-11 h.

Sous l'effet de la température le cycle du caprolactame s'ouvre avec formation de l'acide ε-aminocaproïque :



Ensuite l'acide ε-aminocaproïque réagit sur le caprolactame avec formation successivement d'un dimère, puis d'un trimère et enfin d'un polymère avec un degré de polymérisation de l'ordre de 150-250.



Par conséquent, le chaînon élémentaire du capron sera de la forme :

$$[-CO(CH_2)_5-NH-].$$

Au cours du processus de polymérisation la masse s'épaissit progressivement et sera éliminée de la cuve par extrusion sous l'effet d'une pression intérieure d'azote (3-4 atm) à travers l'orifice de sortie situé sur le fond de la cuve et tombera dans une goulotte remplie d'eau froide (10-12 °C). Là le polymère durcit rapidement en formant un ruban solide de teinte blanc jaunâtre.

Le processus de polymérisation du caprolactame peut être réalisé en continu dans un appareil tubulaire alimenté par la masse visqueuse du monomère additionnée de substances désirées. La bande sortant de l'appareil sera réduite en granulés (7-8 mm). Afin d'éliminer la partie du monomère qui n'a pas réagi ainsi que les composés à poids moléculaire faible les granulés obtenus seront lavés à l'eau adoucie chaude (95-98 °C). Après essorage et séchage les granulés seront envoyés dans un filtre, chauffés vers 260-270 °C et soumis à l'extrusion au travers une filière sous une pression de 60 atm.

A la sortie de la filière les minces filets de la substance fondue traversent un long cylindre vertical où ils sont refroidis par un courant d'air froid, durcissent, formant un fil qui est enroulé sur une bobine. Le fil sera ensuite soumis successivement à un étirage d'une longueur de 3,5 à 5 fois la longueur initiale, à un retordage, lavé, séché, lubrifié et rebobiné. La vitesse de filage du capron et d'autres fils synthétiques peut atteindre 1500 m/min, c'est-à-dire de beaucoup supérieure à celle de la rayonne.

Le nylon diffère des fibres précédentes par une température de fusion plus élevée (250-255 °C), alors que le capron fond vers 215 °C, et par

l'absence de corps à poids moléculaire faible. Le nylon est obtenu à partir du sel AG, produit de réaction de l'acide adipique HO-CO-$(CH_2)_4$—COOH sur une solution alcoolique d'hexaméthylènediamine $H_2N(CH_2)_6—NH_2$:

Le sel AG de formule : $HOOC—(CH_2)_4—COOH \cdot H_2N—(CH_2)_6 \cdot NH_2$ est dissout dans l'eau et après addition d'un stabilisant (acide acétique ou acide adipique), est soumis à une polycondensation pendant 8-10 h à la température de 280 °C. Le filage et les autres opérations seront identiques à celles du capron. Le chaînon élémentaire du nylon sera de la forme :

$$[—NH(CH_2)_6NH—CO(CH_2)_4—CO—]$$

et son degré de polymérisation sera de l'ordre de 100-130.

Les fibres de polyamides (capron, anide) sont caractérisées par leur grande résistance à l'usure, à la flexion, leur résistance à la rupture étant comprise entre 50 et 70 kg/mm², une bonne élasticité et une parfaite résistance à l'action des alcalis, hydrocarbures, alcools, cétones, ainsi que des micro-organismes et des moisissures. Elles sont peu hygroscopiques (absorbant une quantité d'humidité ~4%.)

La fibre de polyester (lavssan, térilène) est obtenue par polycondensation du téréphtalate de diméthyle avec l'éthylèneglycol. La réaction est réalisée en 3 temps dans un appareil analogue à celui utilisé pour la fabrication de fibres de polyamides. Après dissolution du téréphtalate de diméthyle dans l'éthylène-glycol et par réestérification (t = 195 °C) en présence d'un catalyseur tel que l'oxyde de magnésium, il se forme un téréphtalate de diglycol.

L'ester fondu après filtration est soumis à une polycondensation à la température de 280 °C et sous vide très poussé (1 mm Hg).

$$n[HOOC—C_6H_4—COOH] + n[HO—CH_2CH_2OH] \rightarrow$$

$$\rightarrow \left[—\overset{O}{\overset{\|}{C}}—C_6H_4—\overset{O}{\overset{\|}{C}}—O—CH_2—CH_2—O— \right]_n + 2nH_2O.$$

Au cours de cette réaction l'éthylène-glycol en excès est récupéré par distillation. On arrête le processus lorsque le degré de polymérisation sera de l'ordre de 80-120. Le chaînon élémentaire de la résine se présente sous la forme indiquée dans l'équation de polycondensation ci-dessus.

La résine est comme précédemment extrudée de l'appareil par l'azote sous pression sous forme d'un ruban qui arrivant dans une cuve remplie d'eau se refroidit et durcit rapidement. Le filage se fait à partir de la masse fondue de la même façon que pour le capron et sur les même appareils, à la seule différence que son point de fusion se situera vers 260 °C et au-delà. La fibre est ensuite soumise à l'étirage à une température supérieure à 100 °C d'une longueur égale à 4-6 fois la longueur primitive.

En ce qui concerne la conductibilité et le froissement, la fibre de lavssan se rapproche beaucoup de la fibre de la laine naturelle, mais

s'en distingue par un prix de revient trois fois moins élevé. Sa résistance à la rupture varie entre 46 et 50 mg/mm². La fibre possède une grande élasticité et résiste très bien à l'action de la lumière solaire, des acides et des microorganismes. En outre ses propriétés physico-chimiques ne sont pas modifiées à l'état humide. Les articles fabriqués en tissus de lavssan ne se froissent pas et ne perdent pas leur forme.

4. Matières plastiques

a) Composition, propriétés, classification

Par définition les plastiques appartiennent au grand groupe des matières synthétiques obtenues à base de résines, polymères solides qui, sous l'effet de températures et de pressions élevées passent à l'état visqueux, se moulent facilement par pressage, l'objet qui en est issu demeure solide et conserve indéfiniment sa forme première.

La résine est la principale matière qui réunit tous les composants d'un mélange en un seul monobloc qui peut se mouler, lui communiquant également élasticité, et des propriétés diélectriques, anticorrosives et d'autres propriétés importantes. Au lieu des résines on peut utiliser aussi les esters, les celluloses, les protéines, les asphaltes et les poix.

Du point de vue composition les plastiques se divisent en matières plastiques s a n s c h a r g e, constituées uniquement par de la résine pure, dites encore résines fondues (à ce groupe appartiennent les films), et en matières plastiques a v e c c h a r g e, constituées d'un mélange de résine, de charge, de plastifiant, de matière colorante, de stabilisateur, de solidificateur et d'autres substances d'addition toutes réparties uniformément au sein de la masse.

L a c h a r g e, sous forme de substances solides, est introduite dans la masse plastique pour lui communiquer des propriétés mécaniques nouvelles : solidité, résistance thermique, ainsi que pour réduire le retrait pendant le pressage. Généralement la charge ajoutée réduit l'inflammabilité de l'objet fabriqué, son hygroscopicité, améliore son aspect extérieur et élève ses propriétés diélectriques. La charge peut être d'origine organique ou minérale.

Les charges se présentent sous forme p u l v é r u l e n t e (bois, mica, quartz, suie, graphite, sulfate de baryum, kiezelguhr, kaolin, talc), sous forme f i b r e u s e (coton, fibres d'amiante, bourre de laine, fibres de verre) ou de f e u i l l e s (papier, tissus de coton ou de verre, feuilles de mica, languettes de bois).

P l a s t i f i a n t s — substances peu volatiles, liquides, augmentant la plasticité et l'élasticité du mélange. Par addition de plastifiant certaines propriétés du polymère changent (fig. 178). C'est ainsi qu'en augmentant la quantité du plastifiant dans le polymère, ses résistances à la traction et à la compression diminuent, par contre sa

résistance au choc augmente brusquement, ainsi que sa propriété de s'allonger. Parmi les plastifiants les plus utilisés signalons camphre, huile de ricin, dibutylphtalate, tricrésylphosphate et d'autres substances assez communes.

Les colorants sont utilisés pour communiquer à la masse la teinte désirée. Ils doivent non seulement être compatibles avec la matière plastique traitée, mais résister aussi sans changer de teinte à l'action de la chaleur, de l'eau, non seulement au cours de leur fabrication mais également plus tard, pendant leur usage.

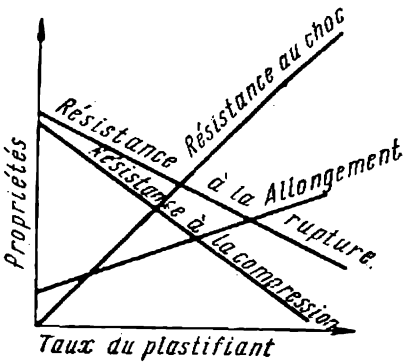


Fig. 178. Variation des propriétés mécaniques d'un polymère en fonction de sa teneur en plastifiant

Solidificateurs, substances qui, par suite du passage de leur molécule de la structure linéaire à la structure tridimensionnelle, transforment certaines résines solubles en résines insolubles. C'est le cas, par exemple, de l'héxaméthylènetétramine (urotropine).

Outre les substances que nous venons d'énumérer, on introduit encore au cours de la fabrication des plastiques d'autres substances en très faible quantité telles que des stabilisateurs qui communiquent aux plastiques la propriété de conserver pendant longtemps leurs qualités premières; des lubrifiants, qui facilitent l'opération du pressage; des substances qui favorisent la formation de pores, dans le cas de la fabrication de matières plastiques poreuses; des substances luminescentes, fongicides contre l'attaque des moisissures, etc.

Les plastiques sont utilisés pour la fabrication de pièces de machine, d'appareils, en particulier pour celles travaillant dans des milieux corrosifs.

La densité des plastiques varie de 0,01 g/cm^3 (plastiques poreux et pénoplastes) à 2,2 g/cm^3. La plupart des plastiques sont de 4-6 fois plus légèrs que les métaux.

La principale qualité des plastiques est leur grande solidité qui rivalise parfois avec celle des métaux ferreux. Certaines d'entre elles ont un coefficient de friction faible, par contre, d'autres, au contraire, ont un coefficient de friction particulièrement élevé. En général les plastiques possèdent un haut pouvoir isolant et par suite une conductibilité faible, de 100-500 fois inférieure à celle des métaux. La plupart d'entre eux sont incombustibles et certains sont parfaitement transparents. Cependant la qualité essentielle des plastiques est leur grande résistance vis-à-vis de l'action des milieux corrosifs.

A côté des nombreux avantages les plastiques possèdent aussi certains défauts, dont le principal est leur faible résistance thermique par rapport à celle des métaux. En effet, la plupart des plastiques travaillent dans un intervale de températures compris entre 60 et 150 °C. A partir d'une certaine température les plastiques se ramollissent et se déforment (fig. 179). En outre, à la longue, certains d'entre

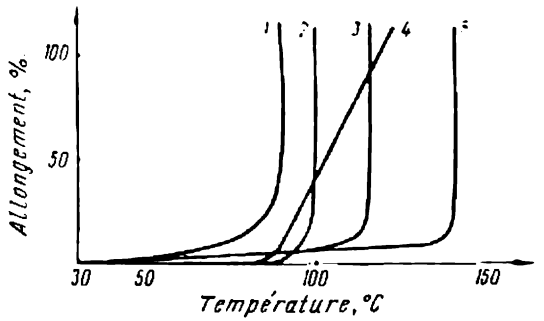


Fig. 179. Influence de la température sur la solidité de quelques plastiques: *1* — polyéthylène haute pression; *2* — polyméthylmétacrylate; *3* — polyéthylène basse pression; *4* — chlorure de polyvinyle; *5* — polypropylène

eux vieillissent; ceci se manifeste alors sous forme d'oxydation, de noircissement, ils se ramollissent et perdent de leur résistance.

Selon leur composition chimique les plastiques se classent en 4 groupes principaux:

1. Plastiques à base de polymères obtenus par polymérisation en chaîne: polymères de l'éthylène et dérivés, polymères de l'alcool vinylique et dérivés, polymères de l'acide éthyle carbonique, etc...

2) Plastiques à base de polymères obtenus par polycondensation ou par polymérisation en plusieurs temps: résines phénolaldéhydes (phénoplastes), amido- et aminoformaldéhydes (aminoplastes), polymères silico-organiques, polyesters, etc...

3) Plastiques constitués de polymères naturels à composition chimique modifiée: esters de cellulose simples et complexes (celluloïd, cellone, éthrole), matières protéiques (galalithe), etc...

4) Plastiques à base d'asphaltes naturels ou provenant de la distillation du pétrole, ainsi que de résines obtenues par destruction de matières organiques diverses.

Il est en outre possible de préparer des plastiques à caractères mixtes, autrement dit constitués de résines de classes différentes; dans

ce cas on aura des plastiques présentant encore de nouvelles propriétés.

b) Plastiques à base de résines polymérisées

Parmi ce groupe de plastiques les plus connus sont : polyéthylène, polystyrène, polymères et copolymères des chlorures de vinyle, polymères d'éthylène dérivés du fluor, polyacrylates, polypropylènes, acétates de polyvinyle, polyisobutylène, polyformaldéhydes, etc... Les plastiques à base des résines citées ci-dessus étant thermoplastiques, sont préparés sans addition de charge, possèdent d'excellentes propriétés diélectriques et résistent bien au choc (à l'exception du polystyrène), par contre, la plupart d'entre elles supportent mal la chaleur.

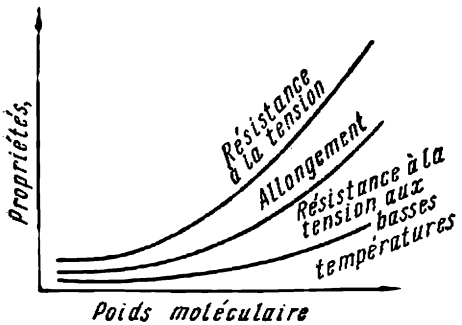


Fig. 180. Variation des propriétés mécaniques du polyéthylène en fonction de son poids moléculaire

A titre d'exemple examinons la préparation et les propriétés de quelques unes d'entre elles.

Polyéthylène $(-CH_2-CH_2-)_n$, préparé à partir de l'éthylène par trois procédés différents : 1) polymérisation sous pression élevée (de 1000-2000 atm) et à la température de 180-200 °C, en présence d'un initiateur sous forme d'une très faible quantité d'oxygène (0,005-0,05 %) ; 2) polymérisation sous pression atmosphérique ou sous légère pression (2-6 atm) et à une température de 60-70 °C en présence d'un complexe métallo-organique comme catalyseur (tétrachlorure de titane et triéthyl d'aluminium) en milieu d'un hydrocarbure liquide et en l'absence complète d'humidité et d'oxygène ; 3) par polymérisation sous pression de 25-50 atm en présence de catalyseur oxydant (Cr_2O_3, CrO_3, etc.) et à la température de 110-140 °C.

Le polymère obtenu par les deux derniers procédés (polyéthylène basse pression) a une structure rigoureusement linéaire, un poids moléculaire plus élevé (jusqu'à 70 000) et une température de fusion de 20 °C plus élevée que le polyéthylène haute pression à structure quelque peu ramifiée.

Les qualités mécaniques du polyéthylène changent avec son poids moléculaire (fig. 180).

La polymérisation de l'éthylène sous pression élevée (fig. 181) est réalisée soit dans des appareils tubulaires, soit dans des réacteurs munis d'un agitateur. L'éthylène venant d'un réservoir et mélangé à une quantité déterminée d'oxygène est envoyé dans le compresseur *1* où il sera comprimé jusqu'à une pression de 1500 atm et traverse

ensuite un séparateur d'huile *2*. La réaction de polymérisation se produit dans le réacteur *3* vers 200 °C. Le réacteur est constitué d'un certain nombre de tubes inclinés à parois épaisses, de 25 mm de diamètre intérieur et d'une longueur totale pouvant atteindre 300 m. Le mélange formé de polyéthylène fondu et de gaz éthylène qui n'a pas réagi traverse un séparateur *4* et arrive dans la cuve *5*. Après détente

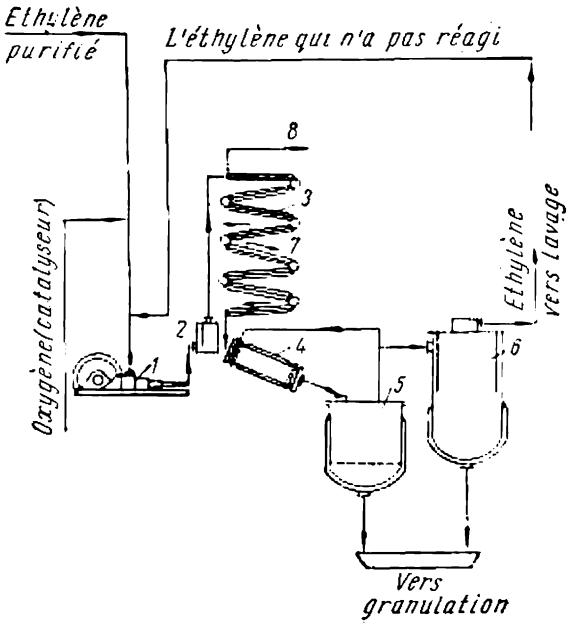


Fig. 181. Schéma de préparation du polyéthylène sous pression élevée : *1* — compresseur ; *2* — séparateur d'huile ; *3* — réacteur tubulaire ; *4* — séparateur ; *5* — cuve de décantation ; *6* — cuve de retenue ; *7* — circuit d'eau chaude dans la partie inférieure du réacteur (~100°) ; *8* — circuit d'eau chaude dans la partie supérieure du réacteur (~ 200°)

le gaz se sépare du polymère et celui-ci sera ensuite stabilisé, teinté, et transformé en granulés. L'éthylène retenu dans la cuve *6* est après lavage et séchage remis dans le circuit. Au cours d'un seul cycle le degré de polymérisation de l'éthylène est de l'ordre de 10-12 %, quant au degré de polymérisation totale obtenu après un certain nombre de recyclages, il peut atteindre 95-97 %.

Les articles en polyéthylène haute pression, ne pourront être utilisés qu'à une température inférieure à 70 °C. Le polyéthylène est un bon isolant électrique, son élasticité est élevée (il la conserve encore à 60 °C), possède une résistance chimique très marquée. Il est utilisé

sous forme de film, de feuille, de tube, de barre, de tuyau d'arrosage et de beaucoup d'autres articles. Il se prête à des travaux divers, se colle et se soude facilement.

Polystyrène $(-CH_2-\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{CH}}-)_n$. Il est obtenu par polymérisation du styrène (chapitre XVIII), par les procédés suivants: séquencée, en émulsion ou en suspension.

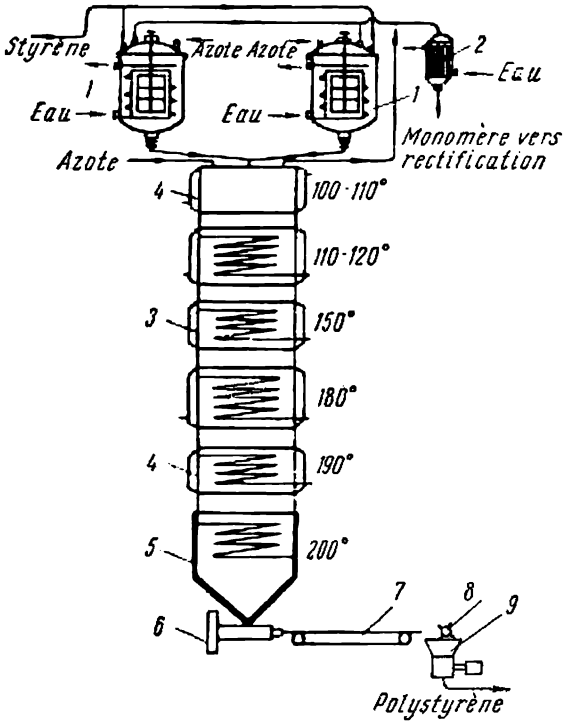


Fig. 182. Schéma de la polymérisation séquencée continue du styrène: *1* — réacteur de polymérisation préalable; *2* — réfrigérant; *3* — tour de polymérisation; *4* — double paroi chauffante; *5* — résistance électrique; *6* — presse à vis sans fin; *7* — transporteur à bande en acier; *8* — couteau circulaire; *9* — moulin

Dans le cas de polymérisation séquencée en milieu d'azote (fig. 182), le styrène, purifié et liquide, est envoyé dans les réacteurs *1* (en aluminium ou en acier émaillé) munis d'agitateurs et de serpentins à circulation d'eau chaude ou froide suivant les besoins, pour une polymérisation préalable à la température de 80-82 °C avec formation

de 32 à 35 % du polymère. Ensuite, le mélange encore liquide est dirigé en continu dans la partie supérieure de la tour de polymérisation en aluminium *3* comprenant 6 sections dont chacune a une température différente (de 100 à 200 °C) obtenue par circulation d'un fluide chauffant dans la double paroi *4*, ainsi que par une résistance électrique montée sur la partie inférieure *5* de la tour.

Au cours de sa descente dans la tour, la polymérisation du mélange s'achève lorsque celui-ci arrive au bas de la tour ; le polystyrène à l'état fondu s'écoule en continu de la partie conique de la tour et tombe directement dans une vis sans fin *6* qui comprime le polymère et celui-ci en sort sous forme d'un cylindre, qui sera ensuite refroidi sur un transporteur à bande *7*, découpé en segments à l'aide d'un couteau circulaire *8*, concassé dans un moulin *9* et emballé. Les vapeurs de styrène qui se forment dans les réacteurs et dans la tour sont dirigées dans le refroidisseur *2* où elles se condensent, et le styrène liquide, après réctification, est ramené dans les réacteurs.

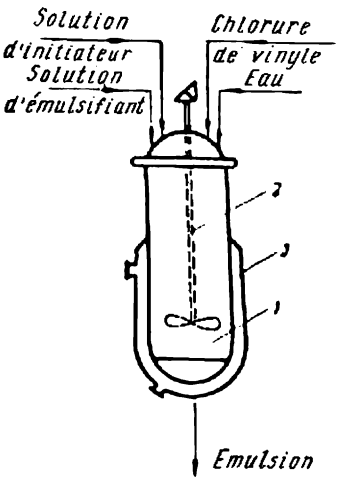


Fig. 183. Schéma de la préparation du chlorure de vinyle par la polymérisation en émulsion aqueuse : *1* — réacteur ; *2* — agitateur ; *3* — double paroi chauffante

Le poids moléculaire du polystyrène atteint 180 000. Etant donné que la polymérisation est réalisée uniquement sous l'effet de la chaleur sans aucune addition de substance étrangère, le polystyrène sera d'une très grande pureté, possédera un haut pouvoir diélectrique et des qualités optiques particulières. Sa principale application sera d'ailleurs comme isolant électrique sous forme de films, de bandes, de fils...

Le polystyrène résiste très bien à l'action des agents chimiques, se teinte facilement, est inodore, se soude et se colle aisément. Il est largement utilisé dans les services des PTT et dans l'industrie électrotechnique à haute fréquence, ainsi que pour la préparation du polystyrène-mousse. Cependant il possède quelques défauts : il est assez fragile, supporte mal la chaleur, se fissure à l'usage.

Polychlorure de vinyle $(-CH_2 - CHCl -)_n$, résine synthétique obtenue par procédé en émulsion aqueuse sous forme d'une poudre blanche insoluble dans l'eau. Pour cela on utilise un réacteur de 15-20 m³ de capacité (fig. 183) en métal dont la surface interne est en acier inoxydable, dans lequel on introduit successivement de l'eau pure, la solution de gélatine à 5 %, comme émulsifiant (de 0,5 à 0,7 % du poids du chlorure de vinyle utilisé) et un initiateur peroxydique ; généralement on fait appel soit au peroxyde de benzoyle

à raison de 0,3-0,7 % du poids du chlorure de vinyle, soit à l'acide azodinitryldiisobutyrique à raison de 0,1-0,3 %.

Ensuite on verse le monomère (dans le rapport chlorure de vinyle : eau de 1,1 : 1 à 1,3 : 0,9) dont la pureté doit au moins être égale à 99,9 %. La polymérisation se fait à température 35-70 °C et sous pression 5-8 atm. Le réacteur est muni d'une double paroi à circulation d'eau permettant de le maintenir à la température désirée. La masse est mélangée à l'aide d'un agitateur à hélice tournant à une vitesse de 180-250 t/min.

Les régimes de la polymérisation (composition du mélange, pression, durée et température) sont différents et particuliers à chaque type de résine. La polymérisation se fait au bout de 20-70 h suivant le type de l'initiateur ; le moment précis de la fin de l'opération est signalé par une brusque baisse de pression jusqu'à 1,5-2,4 atm. Le chlorure de vinyle qui n'a pas réagi est éliminé et le mélange restant est extrait du réacteur à l'aide de l'azote sous pression, et envoyé dans une cuve intermédiaire dans laquelle, pour élever sa résistance thermique la résine subit un traitement alcalin en brassant continuellement pendant 2-3 h à la température de 95 °C ; au cours de cette opération, les traces de l'initiateur et de l'émulsifiant sont détruites et éliminées par lavage à l'eau. La résine est ensuite essorée par force centrifuge et séchée soit à l'état fluidisé, soit dans des séchoirs à bandes. La résine obtenue par ce procédé a une teneur en cendres de l'ordre de 0,2-0,4 %.

A base du polychlorure de vinyle on prépare différentes matières plastiques dont la plus importante est le v i n y p l a s t e, matière dure, non transparente, de couleur brun-sombre, obtenue par plastification thermomécanique du polychlorure de vinyle. Le vinyplaste possède à la fois d'une part des qualités chimiques précieuses, telles que résistance vis-à-vis des acides, alcalis, sels et solvants organiques et, d'autre part, des qualités physico-mécaniques et diélectriques. Il se travaille aisément, peut facilement être moulé, soudé et collé, de sorte qu'il est souvent employé pour la fabrication d'articles divers : plaques, films, tuyaux, tiges, appareillages chimiques (réacteurs, cuves), ainsi en tant que matières réfractaires pour des cuves, des réservoirs, sous forme, soit d'une seule pièce soudée qui se place à l'intérieur du récipient à isoler, soit de feuilles qui se collent sur les parois intérieures du récipient. Signalons enfin que le vinyplaste résiste mal à la chaleur (la température ne doit pas dépasser 60 °C) et qu'il devient cassant à partir de —10 °C.

Par brassage, malaxage et calandrage d'un mélange de polychlorure de vinyle avec un plastifiant (esters phtalique et phosphorique) on obtient un plastocaoutchouc qui sert de matière réfractaire pour recouvrir l'intérieur des appareils, pour la fabrication du linoléum, du simili-cuir, de substances d'étanchéité, de tuyaux d'arrosage, de la toile cirée, de vêtements et d'articles de protection (tabliers), de gants spéciaux utilisés dans l'industrie chimique et dans d'autres industries.

Par chloruration du polychlorure de vinyle on obtient du p e r c h l o r o v i n y l e, substance de base pour la préparation de vernis et de couleurs qui forment une mince pellicule solide constituant une protection efficace contre l'action corrosive dans les cuves à électrolyse, dans les scrubbers pour récupérer le gaz sulfureux, dans les réservoirs à acide sulfurique, etc...

F l u o r o p l a s t e s. Ces substances sont préparées par la polymérisation en émulsion aqueuse de dérivés d'éthylène, dans lesqueles les atomes d'hydrogène sont remplacés par des atomes de fluor ; c'est ainsi qu'à partir du tétrafluorure d'éthylène on obtient le fluoroplaste-4 $(-CF_2-CF_2-)_n$, et à partir du trifluorochlorure d'éthylène le fluoroplaste-3 $(-CF_2-CFCl-)_n$. Ces substances présentent une très grande résistance vis-à-vis de milieux corrosifs très variés et, de ce point de vue, dépassent de beaucoup les autres substances anticorrosives connues, même l'or et le platine pour le cas du fluoroplaste-4. Ce dernier est d'ailleurs le meilleur matériau diélectrique connu.

A base de fluoroplastes on fabrique un nombre considérable d'articles : films, feuilles, plaques, tuyaux, barres, isolants électriques, joints, pièces de soupapes, de pompes, d'instruments de mesure et de beaucoup d'autres organes de machines travaillant soit à une température élevée, soit dans des milieux corrosifs, etc... Les articles et les pièces de machines en fluoroplaste-4 sont susceptibles de travailler longtemps sans s'user à des températures comprises entre —190 et +260 °C, et même jusqu'à 300-400 °C pendant un temps court, ce qui a permis de résoudre un certain nombre de problèmes techniques importants.

P o l y a c r y l e s. Ces résines synthétiques sont obtenues par polymérisation de l'acide acrylique $CH_2 = CH - COOH$, de l'acide métacrylique $CH_2 = C(CH_3)COOH$ ou de leurs dérivés, en particulier des esters et des nitriles. Ces polymères sont préparés sous forme de solutions, d'émulsions aqueuses, de poudre, de feuilles, etc..., parmi lesquels le plus important est le polyméthacrylate de méthyle ou verre organique (verre incassable ou plexiglas).

$$\left[-CH_2-\underset{\displaystyle COOCH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}- \right]_n$$

C'est une substance transparente de grande résistance mécanique, laissant passer les rayons ultraviolets, se moule et se travaille à perfection.

c) Plastiques à base de résines polycondensées

Parmi ces résines les plus utilisées sont phénolaldéhydes, amine-formaldéhydes, polyesters, époxydes, polyamides, silico-organiques. Quelques unes d'entre elles sont thermoplastiques, mais la plupart sont thermoréactives. Au cours de la transformation de ces dernières

à l'état thermostable, c'est-à-dire en les rendant dures, les produits secondaires à poids moléculaire faible qui se forment se trouveront à l'état gazeux ou volatil.

Les articles fabriqués à partir de ces résines durcies sont très durables, résistant dans un intervalle de températures plus large tout en modifiant moins leurs qualités physiques et mécaniques que ceux fabriqués à partir de la plupart des résines obtenues par polymérisation.

Par contre, les résines de ce groupe ont un défaut grave, celui de présenter une faible résistance au choc.

Les phénolaldéhydes, substances de base des phénoplastes, sont obtenus par polycondensation de phénols ou de composés voisins: créosols, xylènes et leurs aldéhydes (formaldéhyde, acétaldéhyde), furfurols, etc... en présence de catalyseurs acides ou alcalins. Au cours de la réaction il se forme des produits intermédiaires qui peuvent réagir et donner naissance à des produits de condensation plus complexes. Ceci s'explique par le fait que le noyau de phénol possède 3 atomes d'hydrogène facilement déplaçables, capables de réagir par substitution.

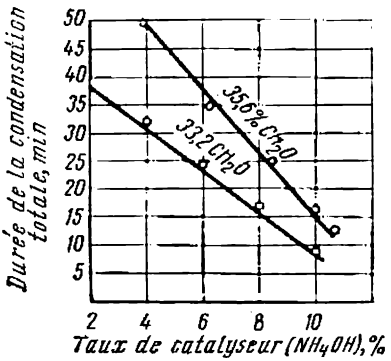


Fig. 184. Courbes montrant la vitesse de la condensation du formaldéhyde avec le phénol en fonction de la concentration de catalyseur; courbe *1* — 35,6 % de formaldéhyde, courbe *2* — 33,2% de formaldéhyde

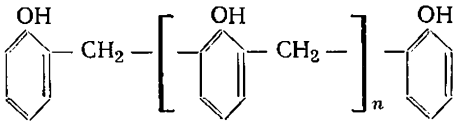
Par polycondensation des phénols avec les aldéhydes on obtient deux types de résines:

1) Des résines thermoplastiques ou novolaques obtenues dans le cas où dans le mélange initial le phénol se trouve en excès (pour 6 moles de formaldéhyde on doit avoir 7 moles de phénol) avec un catalyseur acide (par exemple, l'acide chlorhydrique). Cette réaction sera de la forme:

$$n\mathrm{CH_2O} + (n+1)\mathrm{C_6H_5OH} \longrightarrow \mathrm{H[C_6H_3(OH)CH_2]}_n\mathrm{C_6H_4OH} + n\mathrm{H_2O}.$$

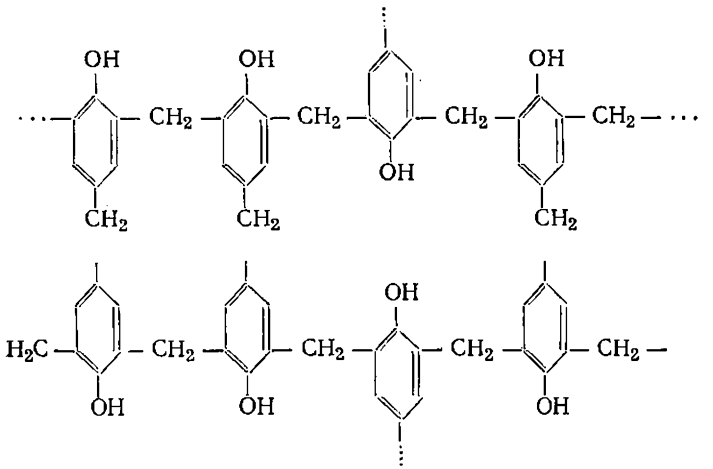
La constante d'équilibre ayant une valeur élevée ($K = 10\,000$), la réaction se fera pratiquement dans le sens de la formation de la résine. L'eau, formée au cours de la réaction, n'aura pas d'action marquée ni sur l'état d'équilibre, ni sur la vitesse de la réaction; par contre, comme nous l'avons indiqué précédemment, le sens et la cinétique de la réaction seront fonction de la température et de la durée de la réaction, de la nature et de la concentration du catalyseur. Par conséquent, la vitesse de la réaction sera proportionnelle aussi bien à la quantité de catalyseur qu'à celle de formaldéhyde se trouvant dans le mélange initial (fig. 184).

Une résine à structure linéaire aura une formule de la forme:



Plus le rapport molaire phénol/formaldéhyde sera faible, plus élevé sera le poids moléculaire de la résine. Pour transformer une résine novolaque en une résine dure, infusible et insoluble, elle devra être soumise à un traitement thermique supplémentaire en présence d'aldéhyde paraformique ou de l'héxaméthylènetétramine (urotropine).

2) Résines phénolformaldéhydes thermoréactives, appelées encore résines résoliques, elles se forment lorsque c'est le formaldéhyde qui se trouve en excès dans le mélange initial (plus de 7 moles de formaldéhyde pour 6 moles de phénol); la réaction se fait généralement en présence d'un catalyseur alcalin. Par chauffage ces résines passent à l'état infusible et insoluble. Selon leur degré de dureté, on distinguera 3 types de résines résoliques: a) le résol ou bakélite A, constitué par un mélange de polymères, fusible à la chaleur, soluble dans l'alcool ou l'acétone, à structure linéaire; b) le résitol ou bakélite B, est le second état physique dans lequel se transforme le résol par chauffage ou après une longue durée d'entreposage sa structure moléculaire est quelque peu ramifiée et sa solubilité dans l'alcool ou l'acétone accompagnée d'un fort gonflement n'est plus que partielle, sous l'action de la chaleur il ne fond plus mais se ramollit en devenant élastique; c) le dernier stade de la polycondensation donne la résite ou bakélite C, infusible et insoluble. Par chauffage la résite ne se ramollit pas et ne gonfle pas dans les solvants; ce dernier état physique de la polycondensation est dû à la présence de liaisons transversales entre les longues chaînes linéaires.



Les résines novolaques et résoliques sont préparées par l'industrie aussi bien à l'état sec qu'à l'état liquide, d'émulsions et de vernis. Leur préparation comprend les opérations suivantes: 1) préparation des matières premières (fusion du phénol, préparation du formaldéhyde); 2) dosage des matières premières et mise en charge du réacteur; 3) condensation (cuisson) du mélange; 4) séchage et soutirage de la résine; 5) son refroidissement.

Le schéma de la préparation est représenté sur la figure 185. Le réacteur est une cuve cylindrique en acier ou en nickel de la capacité de 5-15 m³ dont le fond sphérique est muni de la sortie à robinet ou à vanne pour la vidange du produit. Le couvercle est muni d'une trappe d'alimentation et d'un hublot.

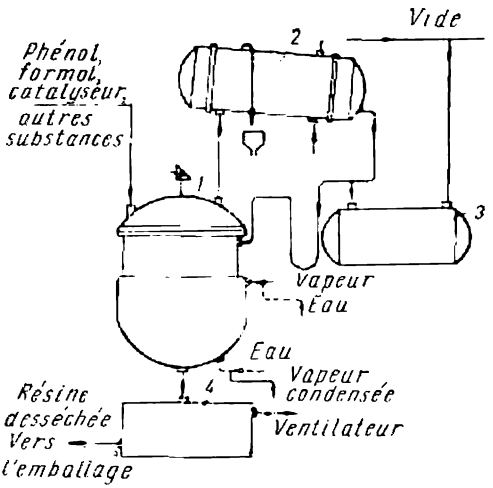


Fig. 185. Schéma de la préparation de la résine phénol-formaldéhyde: *1* — réacteur; *2* — réfrigérant; *3* — réservoir à vide; *4* — cuve pour le refroidissement de la résine

Etant donné que les résines novolaques et résoliques sont préparées d'une façon à peu près analogue (les paramètres technologiques varient seuls selon le type et les applications de la résine à fabriquer) examinons plus en détail le processus de préparation de résines-novolaques destinées à préparer des poudres à mouler.

Après dosage le phénol fondu et le formaldéhyde sont introduits dans le réacteur *1*; le tout étant bien mélangé, on y incorpore une partie du catalyseur, on met en route le réfrigérant tubulaire incliné *2* et on ouvre enfin la vanne d'amenée de la vapeur dans la double paroi du réacteur. Le mélange est chauffé vers 70-75 °C. Une fois cette température atteinte, on ferme la vapeur et le mélange sera maintenant chauffé uniquement par la chaleur dégagée par la réaction exothermique elle-même. Pour éviter une ébullition trop abondante du mélange dès que la température atteint 90 °C, la cuve est aussitôt refroidie par un courant d'eau froide circulant dans la double paroi. Après l'ébullition de 15-20 min on ajoute dans la cuve le restant du catalyseur et on prolonge l'ébullition pendant encore 1-2,5 h. La quantité totale de catalyseur introduite doit être à peu près égale à 1,5 partie pour 100 parties de phénol.

Les vapeurs qui se forment au cours du chauffage sont envoyées dans le réfrigérant et, après condensation, retournées dans le réacteur

où elles forment une émulsion constituée d'eau se trouvant à la surface de la résine (c'est l'eau apportée avec le formol et celle qui s'est formée au cours de la réaction), de phénol qui n'a pas réagi, de formaldéhyde et de la résine elle-même. Ce mélange, à l'état d'une fine émulsion (qui se forme lorsqu'on prépare les résines résoliques) est utilisé pour encoller les plastiques stratifiés, les panneaux fabriqués avec de la fibre ou de la sciure de bois, ainsi que pour préparer des mélanges pour moulage par pressage.

Dès que la condensation est achevée (sa densité est alors voisine de 1,2) la résine doit être déshydratée. Pour celà la marche du réfrigérant est inversée, la cuve est chauffée par de la vapeur d'eau à la pression de 10-20 atm circulant dans la double paroi et tout le système est alors branché à une pompe à vide qui va maintenir une dépression de l'ordre de 300 mm Hg. Pour préparer un plastique coloré, le colorant est introduit dans la masse juste avant le séchage.

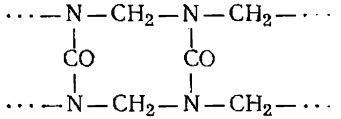
Les résines phénol-formaldéhydes peuvent être utilisées de plusieurs façons: a) à l'état pur sans addition d'aucune charge — résites; b) en tant que matière à mouler pressage (dans ce cas la charge ajoutée sera soit pulvérulente, soit fibreuse); c) comme liants pour les plastiques stratifiés; d) pour la préparation de colles et de vernis pour recouvrir les surfaces métalliques et le bois, et enfin e) comme matière première pour la fabrication des plastiques poreux.

Parmi les procédés de fabrication des plastiques les plus employés sont ceux par pression et par extrusion soit à sec (à l'aide de rouleaux ou d'une vis d'Archimède), soit par voie humide. Dans ce cas le mélange constitué de l'émulsion aqueuse de la résine et des autres substances est convenablement brassé, puis, soit séché, soit imprégné d'une solution alcoolique de la résine résolique. Plus généralement, on utilise le procédé des rouleaux qui est plus simple et plus commode. Cette opération de mélange peut également être réalisée dans des appareils à vis d'Archimède, auquel cas le même appareil sert à produire successivement plusieurs opérations: le mélangeage, l'imprégnation de la charge par la résine fondue et enfin, la plastification de la masse.

L'imprégnation d'un matériau à longues fibres par de la résine suivie d'un pressage donne un produit d'une très grande solidité. Afin de réduire la fragilité des résites, les résines résoliques sont fondues avec des matières thermoplastiques ou à base de caoutchouc.

Les aminoplastes sont produits à base de produits obtenus par polycondensation des carbamides ou de leurs dérivés (thiourée, dicyadiamide), du mélamine ou de ses mélanges avec le formaldéhyde. Ces résines de carbamide sont très thermoréactives et sous l'action de la chaleur se transforment en substances dures, infusibles et insolubles. Par rapport aux phénoplastes, elles sont moins résistantes à l'action de la chaleur et de l'eau; par contre, elles sont moins sensibles à l'action de la lumière; elles sont incolores et se teintent facilement.

La structure des résines de carbamide peut être représentée par le schéma suivant :



Le durcissement des résines sous l'action du froid ou par pressage à chaud est dû essentiellement à la présence d'acides oxalique et maléique. Les aminoplastes comme, d'ailleurs, les phénoplastes, se présentent à l'état pressé ou laminé, et leur domaine d'application est à peu près semblable. Elles se différencient toutefois par une grande résistance à la lumière et par l'absence d'odeur.

A base de résines de carbamide on prépare des vernis, des peintures émail et des colles spéciales. Par addition de substances ininflammables (phosphates) et de substances mousseuses on prépare les plastiques expansés connus sous le nom de mipore et utilisés comme isolant thermique et acoustique.

Par condensation de la mélamine avec du formaldéhyde il se forme une résine douée des hautes propriétés physico-mécaniques et diélectriques.

Les résines polyesters sont obtenues par condensation d'acides polybasiques avec des alcools polyatomiques. Si l'on prend des composés dérivés extrêmes, il se formera des résines alkydes de structure aussi bien linéaire que spatiale. C'est le cas, par exemple, des glyphtales, produit de condensation de l'anhydride phtalique avec le glycérol ou l'éthylène-glycol qui entrent dans la composition des poudres à mouler de solvants, de vernis et de peintures émais de qualité supérieure.

Ces dernières années on a commencé à utiliser de plus en plus des résines polyesters saturées à base d'acides polybasiques non saturés (maléique, fumarique), d'acide monobasique métacrylique, etc... avec le glycérol ou les glycols. Les résines ainsi obtenues sous forme d'une solution semi-visqueuse sont constituées de deux substances : d'un polyester non saturé et d'un monomère liquide (un styrène, par exemple) capable de se polymériser avec lui. La polymérisation de ces deux substances donnera naissance à une résine dure, infusible, et insoluble, à structure tridimensionnelle. La solidification se faisant à température ordinaire et sans intervention de la pression, le domaine d'application des résines polyesters non saturées sera l'encollage des plastiques stratifiés, la fabrication de panneaux de grande dimension (construction navale, industrie de l'automobile).

Les résines époxydes sont caractérisées par la présence dans la molécule du polymère d'un groupe époxyde terminal. Par action de durcissants (amines, acides ou anhydrides) les résines possédant dans leurs chaînes linéaires des groupes actifs se solidifieront aussi bien à température ordinaire que par chauffage à 200 °C en donnant des

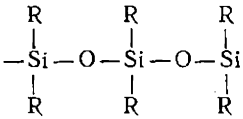
polymères à structure spatiale. Etant donné qu'au cours de cette réaction il ne se forme pas de substances volatiles, le produit ne présentera donc ni de retrait, ni de structure vacuolaire.

Les époxydes sont des matières très solides, résistant bien à l'action de la chaleur et des agents chimiques, adhérant avec force aux surfaces métalliques, au verre, aux matériaux céramiques, etc... Les époxydes solidifiés ne sont pas toxiques. Selon leur poids moléculaire les époxydes peuvent être liquides ou solides; ils sont employés soit purs, soit mélangés à des substances inertes pour la fabrication d'outils, d'emboutissoirs, de mélanges compounds pour immersion ou imprégnation, de pièces pour les installations électriques, pour l'encollage de matériaux stratifiés, comme substances anticorrosives sous forme de peintures, de vernis, de mastics spéciaux, etc... Les colles à base d'époxydes sont irremplaçables pour accoler deux surfaces extrêmement minces ne pouvant être soudées ni à la lampe, ni à l'autogène.

A partir des résines polyamides tels que le capron, le nylon, obtenus par condensation des amines avec les acides dicarboniques, on prépare non seulement des fibres synthétiques, mais aussi des pellicules minces pour l'isolation électrique, des colles, des joints résistant à l'action des carburants, ainsi que toute une gamme de tissus filtrants résistant à l'action des agents chimiques à l'exception des acides concentrés.

Les matériaux à base de polyamides ayant une bonne résistance au frottement et à l'usure, ne se ramollissant qu'à une température élevée, se prêtent très bien au moulage en donnant des articles et des pièces de machine de configuration parfois très compliquée.

Les polymères silico-organiques (ou polysiloxanes organiques) se distinguent des polymères organiques ordinaires par une structure de la chaîne de leurs molécules formée de silicium et d'oxygène et dont le silicium est lié par des radicaux organiques, par exemple



où R représente un des radicaux — CH_3; — C_2H_5, etc...

En modifiant la composition, la nature, le nombre de radicaux et leur position dans la chaîne, la longueur de celle-ci, etc... on peut obtenir des polymères silico-organiques ayant des propriétés physico-chimiques et mécaniques tout à fait différentes, des polymères soit liquides (à divers degrés de viscosité), soit solides, à structure moléculaire linéaire ou tridimensionnelle.

Les matériaux à base de polymères silico-organiques ont un pouvoir diélectrique élevé, résistent à l'action de l'eau et des agents chimiques, sont capables de supporter pendant un temps court des températures supérieures à 500 °C. Grâce à ces qualités particulièrement précieuses, les polymères silico-organiques ont trouvé de nombreuses appli-

cations comme lubrifiants, plastiques, vernis, surfaces chauffantes, substances colorantes, d'encollage, d'imprégnation, antihydroscopiques et antiinflammables, ainsi que sous forme de joints, de caoutchouc, de peintures émails résistant aux hautes températures etc...

d) Résines d'échange ionique

Les résines d'échange ionique sont des résines solides, résistant à l'action des agents chimiques, insolubles, douées d'une propriété particulière, celle d'échanger leurs ions. On distingue deux classes de ces résines — cationites et anionites. Les c a t i o n i t e s sont des substances capables d'échanger leurs ions hydrogènes, sodium avec des ions métalliques se trouvant en solution:

$$2R + CaSO_4 \rightleftarrows CaR_2 + H_2SO_4$$

$$2RH + Ca(OH)_2 \rightleftarrows CaR_2 + 2H_2O$$

ou encore:

$$2RNa + CaSO_4 \rightleftarrows CaR_2 + Na_2SO_4.$$

Les a n i o n i t e s sont des substances à fonction basique capables d'échanger leurs anions:

$$2R'OH + H_2SO_4 \rightleftarrows R'_2SO_4 + 2H_2O$$

$$2R'Cl + Na_2SO_4 \rightleftarrows R'_2SO_4 + 2NaCl.$$

En faisant passer de l'eau contenant en solution différents sels, successivement à travers une colonne à cationite H, et ensuite à travers une colonne à anionite OH, on obtient une eau débarrassée de ses sels (chapitre II).

Les résines d'échange ionique sont utilisées pour la purification des eaux, la séparation des éléments contenus dans les terres rares, l'extraction et la concentration de substances utiles des eaux usées, etc...

e) Transformation des plastiques

Les plastiques peuvent être traités de façons très diverses. Par exemple, par moulage, basé sur le fait que ces matières deviennent plastiques sous l'effet de la chaleur; toutefois, pour certaines d'entre elles qui sont thermoréactives, cette plasticité diminue à mesure que le traitement thermique se prolonge. Par conséquent, la température, la durée et la pression sont les facteurs déterminants du processus du moulage et qui permettront non seulement d'accélérer le processus, mais encore, par suite du tassement de la masse chaude, de mener le pressage à une température plus basse.

Un des procédés de traitement des poudres à mouler le plus utilisé est celui du pressage à chaud. Ce procédé comprend les opérations suivantes: 1) préparation de la matière première; 2) préparation du mélange et introduction de la poudre *B* obtenue dans le moule *A* dont la configuration correspond à celle du futur objet (fig. 186, *a*); 3) pressage proprement dit qui comprend, à son tour, le chauffage du mélan-

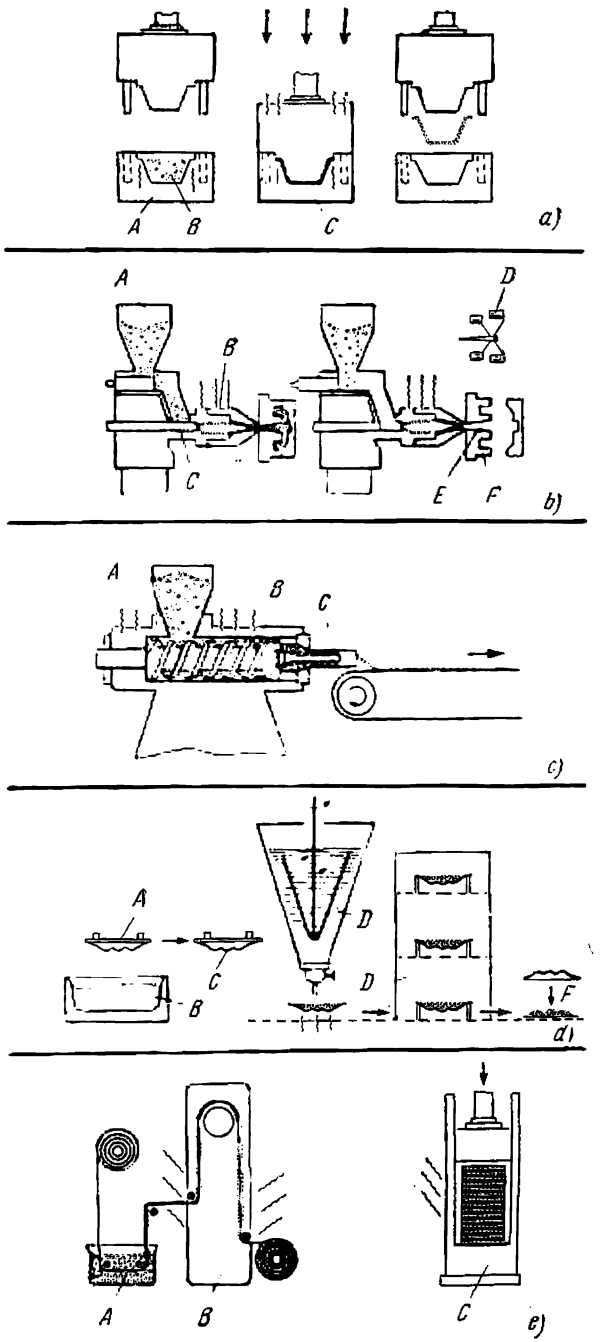


Fig. 186. Schéma de quelques procédés de fabrication d'objets en matière plastique: *a*) par pression; *b*) par moulage sous pression; *c*)par extrusion; *d*) par simple moulage; *e*) fabrication de plastiques stratifiés

ge, le moulage et la retenue de la masse moulée dans le moule sous l'action de la pression transmise par le poinçon pendant une durée déterminée, tout en chauffant ou en refroidissant la masse jusqu'à son complet durcissement ; 4) extraction de l'objet fabriqué *B* du moule, et préparation du celui-ci pour une nouvelle opération.

Les plastiques stratifiés sont obtenus par pressage simultané de plusieurs feuilles minces de tissus, de papier, de bois (contre-plaqué) imprégnés de résines synthétiques. Après séchage ces matériaux sont découpés en feuilles, en plaques de formes et de dimensions données et soumises à une pression à température élevée. A partir de ces matériaux pressés à plis multiples on fabrique : tuyaux, barres, plaques, pièces de configuration compliquée, etc... Les matériaux pressés sont désignés d'après la nature de la charge incorporée ; c'est ainsi que le gétinax est à base de papier, le textolite, de matières textiles ; l'asbeste textolite, d'amiante, le glastextolite, de tissu de verre ; le plastibois, à base de contre-plaqué.

Le procédé de fabrication des plastiques stratifiés se compose des opérations suivantes : 1) préparation de la charge et de la résine, 2) imprégnation de la charge par la résine et 3) pressage des feuilles. L'imprégnation de la charge par la résine fondue ou par son émulsion se fait dans des cuves *A*, verticales ou horizontales, des machines à imprégner (fig. 186, *e*) ; ensuite, après séchage dans un appareil *B*, le matériau imprégné est soumis au pressage dans une presse *C*.

Remarquons que la solidité du plastique dépend de la solidité de sa charge. C'est ainsi que les plastiques renforcés sont considérés comme étant les plus solides parmi tous les plastiques connus. Grâce à leur extrême solidité, les plastiques stratifiés ont trouvé un champ d'application considérable. Les plastiques renforcés sont utilisés pour la construction de containers, de réservoirs, de traverses de chemin de fer, de soutènements des galeries de mine, de réservoirs à essence, de tuyaux, de carrosseries d'automobile, de chariots, de récipients divers, etc... La construction de navires en plastiques a non seulement diminué leur poids, mais a augmenté encore leur tonnage utile.

Pour la fabrication de feuilles ou de plaques en plastiques stratifiés de vinyplaste, de celluloïd, on utilise une presse à étages (fig. 186, *b*). La finition des plastiques en feuilles se fait généralement sur des calandres (fig. 187) qui leur communiquent une surface lisse, brillante et une épaisseur uniforme. Le cylindre interchangeable à surface gravée peut reproduire le motif sur la feuille de plastique.

Le procédé de moulage sous pression sur des machines à mouler spéciales permet d'obtenir des rendements en objets fabriqués très élevés (fig. 186, *b*). La matière thermoplastique arrive de la trémie *A* dans un cylindre où elle est chauffée jusqu'à consistance visqueuse, puis est extrudée par le tube *C* de la chambre de chauffe *B* au travers d'un bac *D* dans un moule froid *E* où la masse durcit rapidement. Ce type de fabrication se fait sur des machines automatiques qui façonnent l'objet en quelques secondes.

Dans le cas d'articles profilés, tels que tubes, tuyaux d'arrosage, barres, tiges, pivots, goulottes, etc... la masse visqueuse et chaude arrivant de la trémie *A* est moulée par extrusion sous l'effet de la vis sans fin *B* (fig. 186, *c*) au travers d'orifices de dimension réduite sur des machines spéciales à piston ou à engrenage. De l'orifice *C* de la machine les objets fabriqués chauds sont expulsés d'une façon continue et sont refroidis aussitôt soit par un courant d'air, soit par l'eau. Pour changer la forme de l'article fabriqué, il suffit simplement de remplacer soit le bec de l'extrudeur, soit la tête de la presse. Par extrusion suivie d'un soufflage dans un moule froid on fabrique les films.

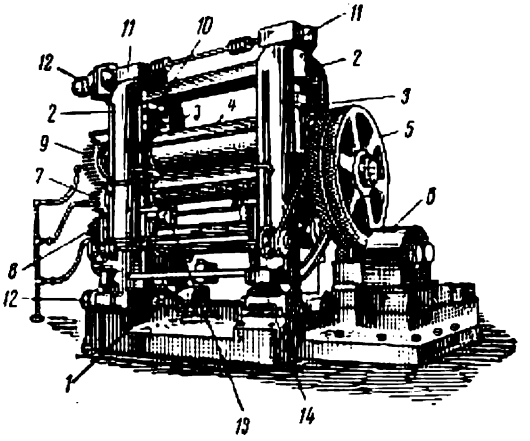


Fig. 187. Calandre: *1* — table; *2* — bâti; *3* — roulement; *4* — cylindre; *5* — roue d'entraînement; *6* — réducteur; *7, 8, 9* — engrenages; *10* — vis de réglage; *11* — engrenage hélicoïdal; *12* — moteur; *13* — flèche; *14* — boîte de graissage

La fabrication par moulage dans un moule en plomb d'un objet E est représentée sur la figure 186, *d*. Un modèle en acier poli *A* est plongé dans du plomb fondu *B*. Après refroidissement il se forme un véritable étui en plomb *C* qui va maintenant servir de moule pour l'objet à mouler. Le moule est rempli par la résine fondue *F* et placé dans l'armoire *D* à température convenable jusqu'à durcissement.

Le procédé de fabrication par soufflage est réalisé dans des moules dans lesquels la feuille de celluloïd, de polystyrène, de plexiglas, etc... chauffée jusqu'à plasticité, est ensuite, sous l'action de l'air comprimé, insufflé dans le moule, épousant ainsi les contours du moule. On peut également fabriquer les objets à partir de matières plastiques en feuilles par estampage, collage, soudure et par bien d'autres procédés en usage dans l'industrie des plastiques.

Le choix du procédé de fabrication dépendra de la nature et du type de la matière première (polymère thermoréactif ou thermoplastique), de la forme de l'objet à fabriquer, etc... Après pressage et moulage, l'objet doit encore subir un travail de finition qui consiste à le débarrasser mécaniquement des coulées et des bavures. De plus en plus on utilise aujourd'hui le procédé par saupoudrage à chaud de la matière plastique se trouvant à l'état d'une poudre ne se prenant pas en grumeaux.

5. Caoutchouc et gommes

a) Types, propriétés, usage

Le caoutchouc est une substance polymère, élastique qui, sous l'effet de forces extérieures se déforme et, dès que ces forces disparaissent reprend sa forme première. La propriété qu'a le caoutchouc de conserver son élasticité dans un intervalle de températures assez large est due à ce que les molécules de ses polymères ayant, à l'état normal, une structure linéaire mais sinueuse et contournée peuvent, sous l'effet de forces extérieures, prendre une structure linéaire droite, se déplacer les unes par rapport aux autres d'une façon reversible et revenir à leur forme et à leur longueur primitives dès que les forces d'extension cessent d'agir.

On distingue les caoutchoucs naturels et synthétiques.

Pendant longtemps le caoutchouc provenait uniquement du suc ou latex d'un arbre tropical, l'hévéa. Le latex est une émulsion de globules de caoutchouc (jusqu'à 30 %) en suspension dans l'eau (~60 %) contenant en outre des résines, des protéines et des glucides. Les globules étant tous chargés négativement se repoussent mutuellement et ne pourront, par conséquent, se réunir les uns aux autres. Pour priver les globules de leurs charges électriques le latex est coagulé dans des cuves par addition d'acide formique ou acétique dilué. On obtient un floculat léger qui sera ensuite soigneusement lavé à l'eau, passé sur des cylindres gravés et séchés dans des fumoirs jusqu'à complète siccité.

Près de 80 % de c a o u t c h o u c n a t u r e l arrive des plantations sous forme de plaques brunes (smoked sheets), et 20 % à l'état d'un produit à peine coloré en jaune clair (crèpe blanc) dont le séchage a été réalisé à l'abri de la fumée.

Etant donné la demande considérable de caoutchouc sur le marché mondial, un problème urgent s'est posé aux savants de tous les pays, celui de produire du caoutchouc synthétique. Pendant longtemps ces recherches, qui débutèrent bien avant la première guerre mondiale, ne donnèrent aucun résultat positif, et ce n'est qu'en 1928 que cet important problème fut enfin résolu d'une façon tout à fait indépendante par deux savants soviétiques: S. V. Lébédiev et B. V. Byzov. En URSS, la synthèse industrielle du caoutchouc est réalisée par le procédé Lébédiev à partir du butadiène (divinyle) obtenu de l'alcool éthylique en présence du catalyseur complexe dont la formule a été proposée par le même auteur. Ensuite le butadiène en présence de sodium métallique est transformé en caoutchouc par polymérisation.

Les caoutchoucs synthétiques peuvent être subdivisés en 2 classes selon la matière première utilisée: caoutchouc à base d'un seul monomère et caoutchouc à base de copolymères (constitué de 2 ou de 3 monomères).

Les caoutchoucs synthétiques et les gommes qui en dérivent peuvent être à leur tour subdivisés en deux groupes: les caoutchoucs à

usage courant utilisés pour la fabrication de pneus et de la plupart des objets en caoutchouc, et les caoutchoucs spéciaux. Ces derniers ayant des propriétés particulières seront employés pour la confection d'objets en caoutchouc devant travailler dans des conditions spéciales et posséder par suite une des qualités suivantes : résistance thermique (jusqu'à 250 °C et au-delà), résistance au gel (jusqu'à — 60 °C et au-dessous), conductibilité électrique, résistance vis-à-vis d'agents chimiques : acides, alcalis, oxydants, solutions organiques, carburants liquides, huiles, gaz, etc... (tableau 29).

Les articles en caoutchouc et en gomme vulcanisés ont trouvé des applications extrêmement variées dans tous les domaines industriels, culturels ou domestiques ; ceci à cause notamment des propriétés intrinsèques du caoutchouc : solidité et élasticité élevées, amortissement des chocs et des vibrations mécaniques, grande résistance à l'usure qui a rendu possible la fabrication de pneus, chambres à air, chaussures. Etant donné sa résistance marquée par rapport à un grand nombre de produits et sa ténacité, ont fait que le caoutchouc est utilisé pour la fabrication de matériaux d'étanchéité. D'autre part, grâce à sa souplesse et à sa résistance à la flexion, le caoutchouc est un excellent matériau pour les bandes transporteuses. En outre étant étanche au gaz et à l'eau, et ayant un coefficient diélectrique élevé, il est utilisé dans l'industrie électrique pour fabrication d'enveloppes pour aérostats, dirigeables, de bateaux pneumatiques, de vêtements de scafandriers, etc...

L'industrie mondiale de la gomme consomme annuellement près de 4 millions de tonnes de caoutchouc (dont 1,9 million de tonnes de caoutchouc synthétique), plus de 1,5 million de tonnes de suie, 1 million de tonnes de produits textiles, et de gros tonnages de produits annexes. Aujourd'hui à base de caoutchouc on fabrique plus de 36 000 articles différents parmi lesquels : pneus, chaussures, transporteurs, joints, manchons, roulements, segments de freins, manches à incendie, tuyaux d'arrosage, matériaux d'étanchéité, manchettes, peintures, matières isolantes diverses, tapis, courroies, graisseurs, amortisseurs, réservoirs à huile et à carburant, dispositifs antigels, etc...

b) Caoutchouc butadiénique et à butadiènestyrène

Jusqu'à maintenant la plus grande partie du caoutchouc synthétique était fabriquée à base du butadiène obtenu en partant de l'alcool éthylique (chapitre XVIII). Cependant la synthèse du butadiène par déshydrogénation du butane semble être beaucoup plus intéressante. En outre, l'utilisation pour cette synthèse d'hydrocarbures qui se forment au cours du traitement du pétrole et des gaz naturels permet de réduire encore davantage le prix de revient du caoutchouc synthétique. Le schéma de la fabrication du caoutchouc synthétique à partir du butadiène est représenté sur la figure 188.

La polymérisation du butadiène pur est obtenue par deux variantes du procédé séquencé : soit à l'état liquide (caoutchouc dit de phase

Tableau 29

Principaux types de caoutchouc synthétique

Type	Monomères de base	Caractéristiques
	Caoutchoucs ordinaires	
1. Butadiénique	Butadiène $CH_2 = CH - CH = CH_2$	
2. A butadiènestyrène	Butadiène et styrène $CH_2 = CH$ $\vert$ C_6H_5	
3. A butadiènemethylstyrène	Butadiène et méthylstyrène $CH_2 = C - C_6H_5$ $\vert$ CH_3	
4. Isoprénique	Isoprène $CH_2 = C - CH = CH_2$ $\vert$ CH_3	
	Caoutchoucs spéciaux	
1. Nitrile	Butadiène et acrylonitrile $CH_2 = CH - CN$	Bonne résistance à chaud et à l'action de l'essence et des huiles minérales
2. Chloroprénique	Chloroprène $CH_2 = C - CH = CH_2$ $\vert$ Cl	Bonne résistance à l'action de la chaleur de l'essence et des huiles minérales. Peut être utilisé comme caoutchouc à usage courant
3. Polyisobutylénique	Isobutylène $CH_2 = C(CH_3)_2$	Résistance chimique
4. Butylique	Isoprène et isobutylène	Grande imperméabilité aux gaz et résistance chimique
5. Polysulfuré	Dichloréthane $ClCH_2 - CH_2Cl$ ou ester dichlordiéthylique $ClCH_2 - CH_2O - CH_2 - CH_2Cl$ et tétrasulfure de sodium Na_2S_4	Résistance à l'action de l'essence et des huiles minérales
6. A ester polyuréthane	Diisocyanate $O = C = N - (CH_2)_n - N = C = O$ et alcool diatomique	Très solide et grande résistance à l'usure
7. A silicone	Composés silico-organiques $HO - \underset{\vert}{\overset{R}{\overset{\vert}{Si}}} - OH$ $\vert$ R	Supporte sans dommage de grandes variations de température: entre —60° et +250-300 °C

liquide), soit à l'état gazeux (caoutchouc dit de phase gazeuse). Ces deux procédés, connus sous le nom de polymérisation en masse, sont réalisés en discontinu dans des autoclaves en acier de 2,7 m³ de capacité (fig. 188), calculés pour des pressions de 9-10 atm et travaillant à 30-40 °C. La réaction est réalisée en présence de sodium métallique comme catalyseur et le caoutchouc sera dit au butadiène sodique.

La vitesse de la polymérisation ainsi que les propriétés du caoutchouc obtenu seront fonction de l'homogénéité de répartition du sodium

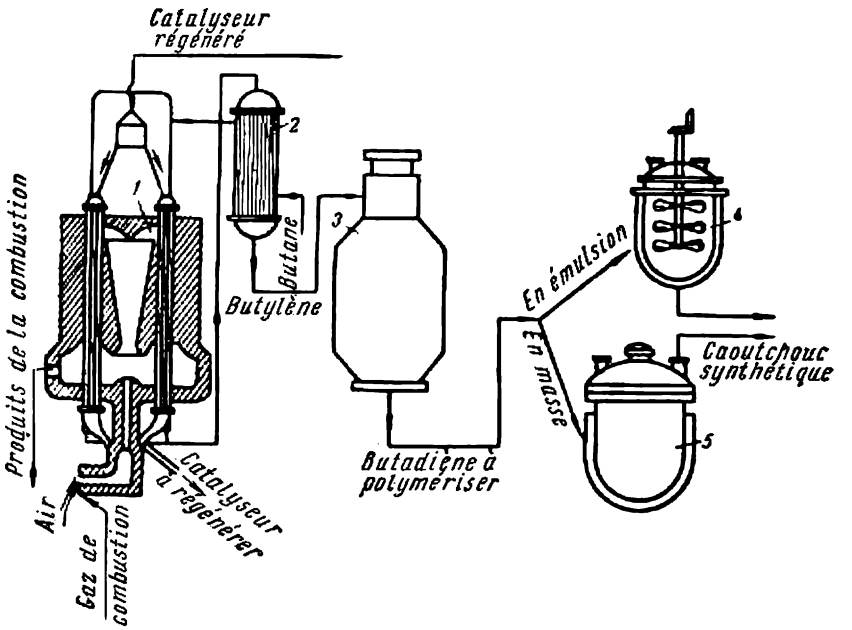


Fig. 188. Schéma de la préparation du caoutchouc butadiénique à partir des butanes issus des gaz de pétrole: *1* — appareil de contact pour la déshydrogénation du *n*-Butane; *2* — échangeur de chaleur; *3* — appareil de contact pour la déshydrogénation du *n*-Butylène; *4, 5* — cuves de polymérisation du butadiène

au sein de la masse de butadiène, de la dimension de la surface de contact, de la pureté de monomère, de la pression et de la température de la réaction. La régularité de la température de la réaction est d'autant plus importante qu'après la formation de centres de réactivité primaire, la réaction continuera avec dégagement de chaleur. Or, une température supérieure à la température optima conduira à l'apparition de polymères à poids moléculaire faible. C'est pourquoi l'on doit toujours éliminer la chaleur de la masse en réaction. La polymérisation séquencée ne permet pas toutefois d'obtenir un caoutchouc à poids

moléculaire uniforme, et par suite ses propriétés physiques ne seront pas identiques dans toute sa masse. La polymérisation terminée, le butadiène qui n'a pas entré en réaction ainsi que les autres produits restants sont évacués de l'autoclave ; après quoi, pour extraire le caoutchouc de l'appareil, on y introduit de l'azote.

La polymérisation en émulsion, procédé continu et à rendement élevé permettra d'obtenir un caoutchouc synthétique d'une qualité parfaitement homogène. Etant donné, d'autre part, la facilité avec laquelle se fait la régulation de la réaction, l'absence de surchauffes et la

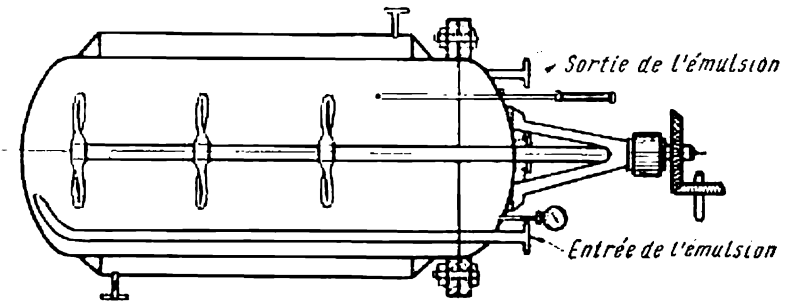


Fig. 189. Appareil de polymérisation en émulsion

possibilité de réaliser la polymérisation de deux ou de plusieurs monomères, ont fait que maintenant ce procédé est le plus utilisé de tous.

La fabrication de pneus et d'autres articles en caoutchouc est faite actuellement à partir du caoutchouc au butadiènestyrène. La polymérisation est menée en milieu aqueux à une température comprise entre 5 et 50 °C dans des réacteurs montés en série et communiquant entre eux de façon à prolonger le temps de séjour de la masse à traiter dans les appareils. Le mélange butadiène + styrène préparé à l'avance est introduit avec de l'eau et l'émulsifiant (savon de résine, par exemple) dans l'appareil à émulsifier.

Ensuite l'émulsion avec une solution d'initiateur (peroxyde d'isopropylbenzène hydraté) sont à l'aide d'une pompe envoyées dans le premier réacteur de la série. Notons que sur 12 appareils montés en série 11 fonctionnent continuellement. Chacun de ces réacteurs se présente sous forme d'un cylindre horizontal métallique à surface intérieure soit en métal inoxydable, soit protégée par une matière antiacide, de 12-20 m^3 de capacité, muni d'un agitateur à trois panes horizontales (fig. 189). La réaction se fait sous brassage avec addition d'un régulateur et par circulation continue de la masse à travers toute la ligne des réacteurs avec une vitesse telle qu'au cours de la traversée de l'installation 60 % environ d'hydrocarbures puissent se polymériser.

Une fois le latex obtenu on en élimine les monomères qui n'ont pas réagi et on le soumet à une série de traitements. Tout d'abord pour en

extraire le caoutchouc, on lui ajoute des électrolytes (NaCl ou $CaCl_2$ et H_2SO_4, ou CH_3COOH). Le caoutchouc coagulé passe ensuite sur une grille en acier *2* (fig. 190), où il est lavé, puis séché et façonné en bandes *3* lesquelles après un séchage supplémentaire dans un courant d'air chaud sont saupoudrées de talc et emballées.

Les divers caoutchoucs au butadiènestyrène se distinguent les uns des autres aussi bien par les conditions dans lesquelles se fait la polymérisation, que par la quantité des différents hydrocarbures entrant dans le mélange initial. C'est ainsi que par la polymérisation menée

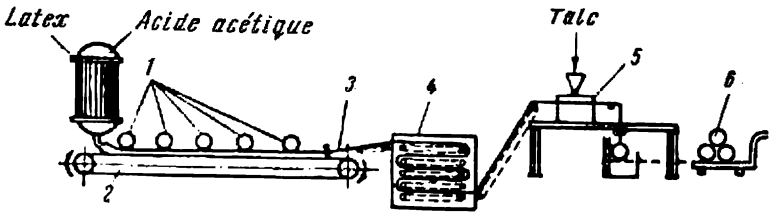


Fig. 190. Préparation du caoutchouc à partir du latex sur une machine à ruban mouleur : *1* — rouleaux ; *2* — ruban sans fin perforé ; *3* — bande de caoutchouc ; *4* — séchoir ; *5* — dispositif de saupoudrage (talc) ; *6* — caoutchouc fini en rouleaux

à basse température (à 5 °C ou inférieure à 0 °C) on obtient un caoutchouc froid avec un poids moléculaire plus élevé et donnant des caoutchoucs plus solides et moins sensibles à l'usure.

Généralement la proportion la plus employée entre les quantités de butadiène et de styrène est de 70 parties en poids du premier pour 30 parties en poids du second. En augmentant le taux de styrène on diminue l'élasticité du caoutchouc.

Au cours de ces dernières années on créa de nouveaux types de caoutchouc au butadiènestyrène : caoutchoucs avec les charges diverses, telles que huile, suie ou à la fois huile et suie, dits caoutchouc suie-oléique. Dans ce cas au latex artificiel on incorpore une émulsion d'huile minérale. Les caoutchoucs enrichis à l'huile (type CKC-30 AM) sont caractérisés par une plus grande solidité et les caoutchoucs qui en seront préparés seront plus souples et plus plastiques. En mélangeant le latex avant sa coagulation soit avec de la suie seule à l'état de dispersion, soit à la fois avec de la suie et une émulsion d'huile, on obtient des caoutchoucs plus solides se prêtant moins à l'usure. En même temps cela permet de réduire les dépenses d'énergie mécanique nécessaire pour éxécuter le mélangeage-malaxage de la suie avec le caoutchouc. Dans les années à venir on doit mettre au point un procédé qui remplacera le caoutchouc au butadiène par un caoutchouc butadiénique.

Un grand pas en avant fut marqué dans l'industrie du caoutchouc par la mise au point de la préparation du caoutchouc isoprénique (CKI), dont la synthèse peut très bien être organisée

à base de gaz de pétrole et des fractions légères des produits du pétrole. Ce nouveau caoutchouc, comme d'ailleurs le caoutchouc naturel, est un polymère de l'isoprène.

D'après ses qualités techniques, en particulier, dynamiques et d'élasticité, le caoutchouc isoprénique non vulcanisé se rapproche beaucoup du caoutchouc naturel, avec une résistance à la traction 270-300 kg/cm². Tandis qu'en y incorporant de la suie il aura des forces de frottement intérieures faibles et une élasticité supérieure à celle du caoutchouc naturel.

Aujourd'hui, sur le marché mondial parmi tous les caoutchoucs synthétiques préparés industriellement, le moins coûteux est le nyrite ou le néoprène des Américains obtenu par polymérisation des chloroprènes en émulsion aqueuse en présence d'une faible quantité de styrène qui améliore les qualités des produits fabriqués. Pour la vulcanisation on ajoute du ZnO, du HgO et d'autres oxydes de métaux polyvalents qui réagiront avec les macromolécules. On aura ainsi des caoutchoucs possédant un grand nombre de qualités, en particulier résistant sans dommage à une exposition prolongée à 100-150 °C.

c) Fabrication de produits en caoutchouc

La fabrication d'objets en caoutchouc comporte 3 stades principaux : préparation du mélange brut de caoutchouc, moulage de l'objet et sa vulcanisation.

La préparation du mélange brut de caoutchouc comprend : 1) préparation du caoutchouc et des diverses substances d'addition (pesée, dosage, imprégnation du tissu par du caoutchouc, coupe, obtention des éléments, etc...) ; 2) préparation du mélange du caoutchouc brut (mélangeage, malaxage) et 3) laminage en feuilles du produit obtenu.

Le mélange du caoutchouc brut est constitué de diverses substances organiques et minérales désignées sous le nom général d'ingrédients. Il est important pour que l'objet fabriqué possède en définitive des qualités bien déterminées, de bien préparer le mélange initial. Il est évident que le principal constituant du mélange sera le caoutchouc auquel on ajoutera des substances vulcanisantes — soufre ou peroxydes organiques ; des accélérateurs de la vulcanisation : diphénylguanidine, dithiobibenzothiols (altax), bisulfure de tétraméthylthiouranium (thiouranium), mercapto (captax) ; des adoucisseurs : dibutylphtalates, acides gras, vaséline, résine de poix, rubrax, paraffine ; des antivieillisseurs : phénols, cires, phényl-β-naphtylamine ; des charges actives : suie, silice, blanc de zinc, kaolin ; des colorants.

La solidité d'un objet en caoutchouc augmente avec l'accroissement des forces d'adhésion du caoutchouc avec les particules de la charge active. En outre cette solidité dépend également du degré de finesse de la charge. C'est ainsi qu'avec une suie dont les particules sont de l'ordre de 0,05-0,15 μk, on peut élever la solidité du caoutchouc à base de butadiène de 10 à 15 fois. L'oxyde de silicium (suie blanche) est

utilisée pour la fabrication de caoutchoucs de teintes claires. Les charges neutres telles que craie, talc et sulfate de baryum contribuent à abaisser le prix de revient du caoutchouc. La fabrication d'un certain nombre d'articles nécessite l'emploi de tissus, c'est le cas, par exemple, de pneus qui utilise de la toile de coton, de viscose ou de capron, cette dernière étant particulièrement solide et élastique. Le belting est utilisé pour la fabrication de bandes transporteuses très résistantes.

Le rôle des plastifiants est de favoriser, d'une part, le mélangeage du caoutchouc avec les autres ingrédients du mélange et, d'autre part, de faciliter le moulage des objets. Quant aux substances antivieillissantes (phényl-α ou phényl-β-naphtylamine) elles entrent en réaction avec l'oxygène de l'air l'empêchant ainsi d'agir sur le caoutchouc en formant des composés stables dont l'action sur le caoutchouc travaillé est plus grande que sur le caoutchouc brut.

Par conséquent, la présence des ingrédients favorise la transformation du mélange et améliore la qualité des objets finis. Les différents ingrédients doivent être réduits tous au même degré de finesse et être répartis dans la masse de caoutchouc d'une façon très régulière. En incorporant dans le caoutchouc différents ingrédients et en diverses proportions, on pourra obtenir des caoutchoucs de qualité bien déterminée.

Dans la fabrication d'objets en caoutchouc on utilise souvent un produit plastique résultant d'un traitement de vieux caoutchoucs de récupération connu sous le nom de caoutchouc régénéré. On l'adjoint à raison de 10 parties en poids pour la fabrication des pneus et jusqu'à 80 pour celle des semelles. Les quantités de charge que l'on introduit dans le caoutchouc sont très variables : depuis 55 parties en poids pour le caoutchouc destiné à la fabrication de pneus, jusqu'à 185 dans celui servant à fabriquer les semelles.

Avant l'emploi certains ingrédients doivent être séchés, moulus et passés au tamis. Quant au caoutchouc, il devra subir au préalable l'opération de la plastification qui lui communiquera sous l'effet de la chaleur et de traitements mécaniques en présence d'oxygène une plus grande plasticité. Le traitement mécanique se fait sur des plastificateurs hélicoïdaux, des rouleaux ou des malaxeurs spéciaux à caoutchouc. Les caoutchoucs au butadiènestyrène CKC-30 et CKC-30 A réduits en bandes étroites sont travaillés dans des cuves closes sous pression de 4-5 atm, vers 120-140 °C pendant une durée de 35-60 min. Le caoutchouc naturel est également soumis à une plastification et réduit en menus morceaux. Les caoutchoucs de qualité inférieure et les mélanges tout venant sont débarrassés des impuretés mécaniques.

L'incorporation au caoutchouc des matières pulvérulentes ou liquides est réalisée dans des malaxeurs à caoutchouc ou sur des rouleaux-malaxeurs (fig. 191). Pour obtenir un caoutchouc de qualité il est indispensable que tous les ingrédients soient complètement et uniformé-

ment répartis à travers toute la masse. Généralement le produit obtenu dans les malaxeurs est terminé sur les rouleaux-malaxeurs d'où il sort sous forme d'une bande. C'est au cours de l'opération sur les rouleaux que l'on y incorpore le soufre.

Laminage. A la fin d'obtenir des feuilles de caoutchouc ayant une épaisseur bien déterminée la bande à sa sortie du rouleau-malaxeur passe sur des c a l a n d r e s (fig. 187). Selon le type de l'opération réalisée on distingue les calandres à laminer, à profiler, à gommer, universelles (à la fois, à laminer et à gommer) et à doubler.

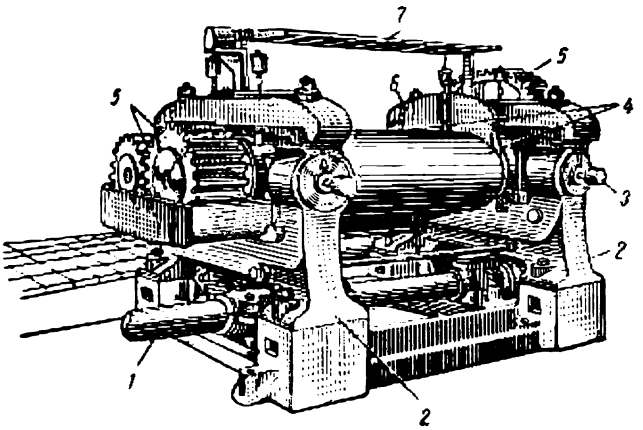


Fig. 191. Les rouleaux-malaxeurs: *1* — arbre de transmission; *2* — bâti; *3* — vis de réglage; *4* — rouleaux; *5* — roues dentées motrice et de transmission; *6* — plaques de guidage; *7* — entraînement de secours

La calandre universelle, à 3 ou 4 cylindres, sert à former soit des feuilles de caoutchouc d'épaisseur désirée, soit des tissus imprégnés de caoutchouc. Dans le premier cas tous les cylindres tournent à la même vitesse, tandis que dans le second cas, on n'utilise que 3 cylindres chauffés à une température plus élevée que dans l'opération précédente et le cylindre moyen tournant plus vite que les 2 autres imprégnant le caoutchouc chaud dans le tissu à traiter.

Pour obtenir une matière à plusieurs couches de caoutchouc ou de tissu imprégné de caoutchouc, on opère sur la calandre à doubler. Remarquons que cette même opération peut être réalisée aussi bien sur la calandre à laminer en la munissant d'un cylindre à doubler. Le travail des différents types de calandres est représenté schématiquement sur la figure 192.

Les différents articles en caoutchouc tels que: éléments de chaussures, articles profilés (tubes, fils, bandes, matières isolantes pour câbles électriques et pièces métalliques) sont obtenus sur des presses hélicoïdales spéciales. La masse de caoutchouc préalablement chauf-

fée et légèrement pressée dans le corps de l'appareil est ensuite, sous l'action d'une vis hélicoïdale spéciale, extrudée par le bec de forme profilée correspondant à l'objet à fabriquer (fig. 186, *c*).

Certains articles sont obtenus à partir de feuilles de caoutchouc ou de tissu imprégné de caoutchouc par découpage sur des presses à emporte-pièce spéciales. Ensuite les divers éléments sont assemblés soit sur des machines spéciales, soit sur des chaînes de fabrication par collage, pressage, emboutissage, gonflage, fusion sous pression ou par la combinaison de plusieurs procédés à la fois.

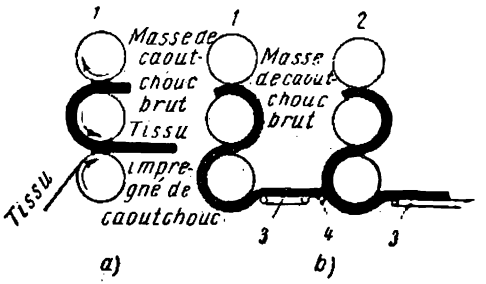


Fig. 192. Schéma du travail des différents types de calandre: *a*) calandre à gommer; *b*) calandre à doubler; *1*, *2* — calandres; *3* — transporteur; *4* — tambour

Vulcanisation. La vulcanisation a pour but de donner à l'objet fabriqué une forme rigide, de lui communiquer les qualités du caoutchouc. Au cours de cette opération, menée à une température de 130-160 °C et sous une pression de 3-6 atm, le soufre s'unit aux molécules à structure linéaire du caoutchouc en les transformant en une structure tridimensionnelle. La vulcanisation peut également être réalisée sous pression atmosphérique soit à l'aide de courants de haute fréquence, soit sous l'action de rayonnements radio-actifs.

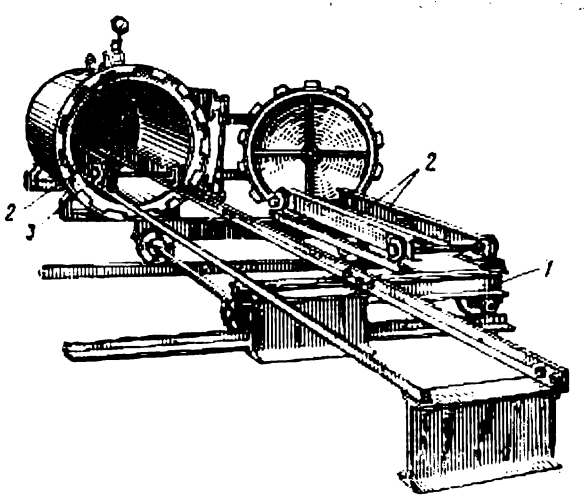


Fig. 193. Autoclave à vulcaniser: *1* — chariot transversal; *2* — chariot à vulcaniser; *3* — autoclave

La réaction de vulcanisation dépend d'un certain nombre de facteurs: température, durée, pression, mode de chauffage de l'objet à traiter (vapeur d'eau saturée, air chaud ou eau surchauffée). Généralement à chaque type d'article correspond un régime de vulcanisation bien déterminé.

L'opération est menée dans des autoclaves (fig. 193), sur des presses, sur des presses-autoclaves (fig. 194), sur des vulcaniseurs simples, dans des moules-vulcaniseurs, dans des appareils à vulcaniser en continu, etc. Le travail sur la presse-autoclave se fait de la façon suivante: les moules *5* au nombre de 14 à 22 sont montés sur la table *4* solidaire du piston plongeur *3* qui se déplace à l'intérieur de l'autoclave *2*. Le pneu à vulcaniser *6* est placé dans le moule; la chambre *7* est chauffée par de la vapeur d'eau surchauffée. La chambre chauffante comprime fortement l'objet à vulcaniser contre la paroi du moule chauffé par l'extérieur par de la vapeur sous une pression de $\sim$ 4 atm.

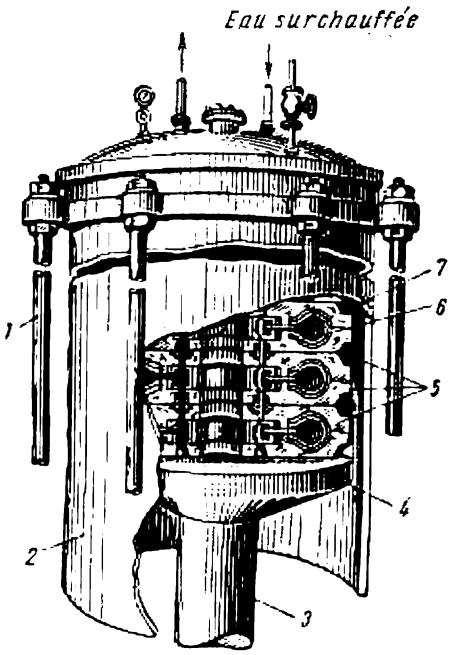


Fig. 194. Presse-autoclave: *1* — montants; *2* — corps; *3* — piston plongeur; *4* — table; *5* — moules; *6* — pneus à vulcaniser; *7* — chambre chauffante

En faisant varier la quantité de soufre incorporé on peut obtenir soit des caoutchoucs mous et souples, soit des caoutchoucs durs et rigides appelés ébonite (tableau 30).

La vulcanisation a pour effet de faire perdre au caoutchouc ses propriétés plastiques, et lui communiquer, par contre, des proprietés mécaniques, d'élasticité et de ténacité accrues, une plus grande imperméabilité à l'eau et aux gaz ainsi qu'une résistance plus marquée envers les solvants organiques et la plupart des produits chimiques. Le caoutchouc souple supporte parfaitement bien les déformations répétées auxquelles on le soumet sans se détériorer, alors que cela est tout à-fait impossible de réaliser avec n'importe quel autre matériau. Une autre qualité spéciale du caoutchouc c'est son grand pouvoir diélectrique et une très forte élasticité (3-10 fois sa longueur primitive).

La durée de la vulcanisation est un facteur important pour la qualité du produit fini; en effet si cette durée dépasse la durée optima les qualités mécaniques du caoutchouc diminuent (fig. 195).

Tableau 30

Composition de quelques types de mélanges de caoutchouc

	Parties en poids					
	Types	Vulcanisant	Accélérateur	Charge	Antivieillisseur	Plastifiant
Caoutchouc souple	HK 100,0	2,75	1,5	55	1,0	4,0
Caoutchouc souple	CKB 100,0	1,56	1,8	65	1,0	2,5
Caoutchouc souple	CKC 30,100	2,0	0,6	55	0,45	7,0
Caoutchouc souple	CKH 40,100	1,5	0,8	50	—	1-5
Ebonite de 1er choix . . .	100	25-35	1,5	—	—	—
Ebonite de 2e choix . . .	100	25-35	0,2	30	—	2

Une fois la vulcanisation achevée, les objets sont triés et classés selon leur qualité (marquage). La vulcanisation du caoutchouc nyrite et celui à carboxyle se fait à chaud en présence d'oxyde de zinc, tandis que celle du caoutchouc à silicone en présence de peroxyde de benzoyle. Examinons, à titre d'exemple, la fabrication moderne de pneus d'automobiles dont le schéma technologique est représenté sur la figure 196.

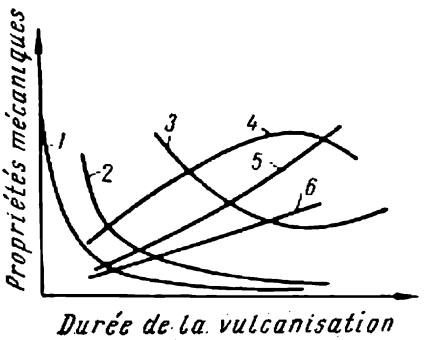


Fig. 195. Propriétés mécaniques d'un caoutchouc en fonction de la durée de la vulcanisation: *1* — plasticité; *2* — allongement rémanent; *3* — solubilité; *4* — module; *5* — résistance à la rupture; *6* — coefficient de vulcanisation (taux de soufre qui entre en combinaison avec le caoutchouc, en %)

A partir du caoutchouc ordinaire l'on ne peut obtenir des feuilles d'une épaisseur inférieure à 0,5-0,4 mm. Alors qu'en utilisant du latex de styrène-butadiène et des émulsifiants volatils on arrive à obtenir des épaisseurs deux fois plus faibles, de l'ordre de 0,2-0,3 mm. Ceci a rendu possible de réduire les dimensions et le poids des articles tubulaires ainsi que la quantité totale du caoutchouc utilisée tout en améliorant leur qualité.

Le caoutchouc est utilisé en grande quantité pour isoler les surfaces métalliques des appareils de l'action corrosive des acides, alcalis, sels et d'autres substances aggressives. C'est l'opération du gomma-

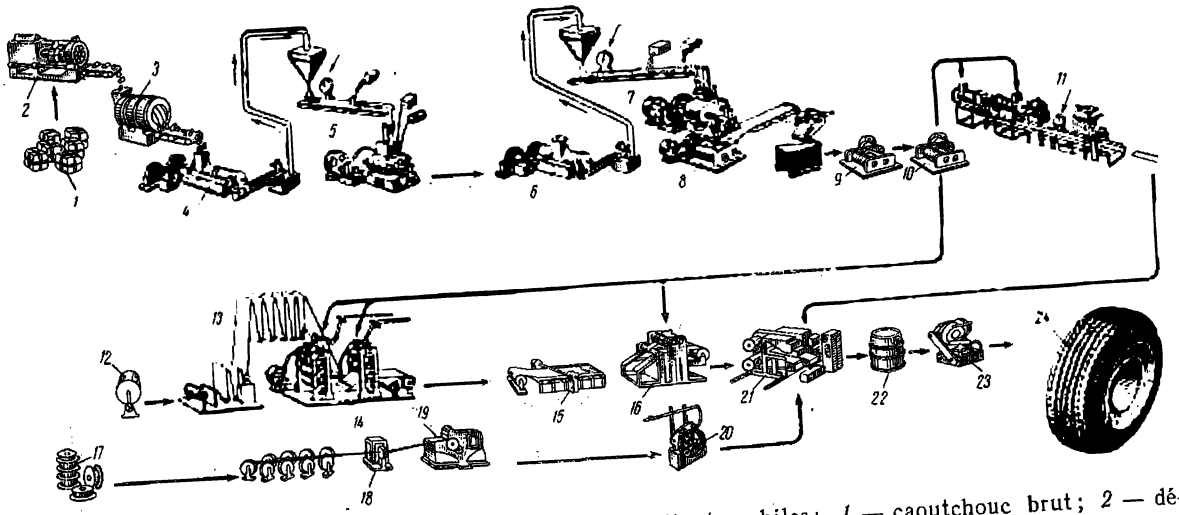


Fig. 196. Schéma de la ligne de fabrication de pneus d'automobiles: *1* — caoutchouc brut; *2* — découpage; *3* — mélangeur; *4* — plastificateur-granulateur; *5* — 1re phase du mélangeage; *6*—granulateur pour mélange de caoutchouc brut; *7* — 2e phase du mélangeage; *8* — laminoir; *9* — laminoir chauffant; *10* — rouleaux d'alimentation; *11* — machines couplées pour la fabrication de la carcasse; *12* — toile; *13* — imprégnation et séchage de la toile; *14* — caoutchoutage de la toile sur les calandres; *15* — découpage de la toile; *16* — application de feuilles très minces de gomme; *17* — fil d'acier; *18* — caoutchoutage du fil d'acier; *19* — confection du bourrelet; *20* — confection de la chape; *21* — assemblage des diverses parties du pneu; *22* — pneu avant vulcanisation; *23* — vulcanisation du pneu dans un moule-vulcanisateur; *24* — produit fini.

ge qui consiste après un nettoyage soigné de la surface à la recouvrir d'abord de deux couches de colle, puis d'un mélange à base de caoutchouc et enfin de vulcaniser le tout.

6. Vernis et colles

a) Substances filmogènes. Classification, propriétés, usage

Le procédé le plus économique pour préserver les surfaces métalliques, le bois, etc... de la corrosion et de la destruction est de les recouvrir d'une couche de peinture ou de vernis. La peinture ou le vernis sont apposés sur la surface préalablement préparée (fig. 197), lui communiquant non seulement une protection efficace contre l'action des intempéries, mais aussi un aspect plaisant, un éclat brillant, ainsi qu'une isolation électrique. Par conséquent, la pellicule de la peinture ou du vernis formée devra être plus résistante à l'action des agents chimiques que la surface qu'elle recouvre.

Fig. 197. Schéma du recouvrement de peinture ou de vernis: *1* — surface métallique; *2* — couche d'impression; *3* — enduit repassé; *4* — couche de peinture-émail

Les recouvrements de peinture ou de vernis se font soit en une seule couche, soit en plusieurs. Dans le cas de plusieurs couches la première est une couche d'enduit, ensuite viennent les couches intermédiaires, et enfin une couche de finition. Le rôle de la couche d'enduit est de constituer un lieu de cohésion entre la surface à recouvrir et la couche de vernis ou de peinture protectrice. Si la surface à peindre comporte des joints, des cavités ou fissures, etc... elle doit subir au préalable un travail d'apprêts.

Tous les produits de recouvrement doivent renfermer un élément filmogène qui de l'état de solution passe à l'état solide, amorphe (état vitreux).

Selon la structure moléculaire et la faculté de se transformer au moment de la formation du film en une molécule à structure tridimensionnelle, toutes les substances filmogènes, comme d'ailleurs les colles, peuvent être classées en substances réversibles, irréversibles et mixtes.

Au premier groupe appartiennent les monomères, les composés à poids moléculaire faible et les polymères à chaînes linéaires susceptibles, sous l'effet de la chaleur, de l'oxygène de l'air et d'un catalyseur, de former des polymères à structure tridimensionnelle, pratiquement insolubles.

Parmi le groupe des substances filmogènes irréversibles on classera certains bitumes, les résines naturelles et synthétiques

(collophane, gomme laque, résines novolaques, glycolphtalates) ainsi que les hauts polymères à chaîne linéaire et à degré de polymérisation élevé conservant, au moment de la formation du film ou du composé adhésif, leur structure linéaire.

Les substances m i x t e s sont constituées par un mélange de substances des deux groupes précédents.

Les éléments filmogènes peuvent également être classés selon leur origine: naturels ou synthétiques. La valeur pratique de chacun d'eux est jugée d'après les caractéristiques suivantes: solubilité, viscosité de leurs solutions, tension superficielle, rapidité de formation du film, degré d'adhésion à la surface à recouvrir, solidité, élasticité et durabilité.

Dans la préparation des peintures et vernis on utilise, en plus des substances filmogènes, d e s d i l u a n t s (white spirit, térébenthine, benzène, alcools, acétones, etc...), d e s p l a s t i f i a n t s (dibutyle phtalate, huile de ricin), des pigments, des siccatifs, des colorants, des matériaux de charge.

On désigne sous le nom de p i g m e n t s les oxydes ou les sels de métaux polyvalents à l'état très pulvérulent, insolubles dans l'eau, les liants et les diluants, et possédant un coefficient de réfraction élevé. Les pigments communiquent aux peintures et vernis non seulement une couleur bien déterminée mais augmentent aussi leur solidité, leur propriété anticorrosive, etc...

L e s s i c c a t i f s sont des substances qui accélèrent le processus de l'oxydation et, par conséquent, la formation de la pellicule ou film solide. Pour cela on utilise généralement les sels de cobalt et de manganèse des acides gras.

Depuis fort longtemps déjà on utilise comme substances filmogènes des huiles végétales « s é c h a n t e s ». Ces huiles, comme par exemple, l'huile de lin, renferment des acides non saturés (entre autres l'acide linolique $C_{17}H_{31}COOH$ et l'acide linoléique $C_{17}H_{29}COOH$) à l'état d'esters complexes qui en se polymérisant se transforment en polymères à structure spatiale donnant naissance à un film solide, résistant à l'action des agents chimiques. Cette propriété des huiles de pouvoir se dessécher à l'air en donnant une mince pellicule solide et élastique est justement utilisée pour la préparation des peintures et vernis. Cette faculté augmente d'ailleurs avec le nombre de doubles liaisons dans les acides non saturés.

L'h u i l e s i c c a t i v e se prépare par chauffage prolongé vers 120-150 ° [illegible] huiles végétales ayant la faculté de se dessécher, avec addition de substances siccatives. La peinture à l'huile est préparée par broyage d'un pigment avec l'huile siccative. Quant au vernis ce sont des mélanges de résines et d'huiles siccatives diluées dans des solvants volatils. En mélangeant un vernis avec des pigments on obtient des peintures-émails. La présence dans les vernis ou les peintures-émails de résines naturelles ou artificielles contribue non seulement à augmenter le pouvoir adhésif de l'ensemble, mais augmente encore leur

solidité, leur éclat, leurs qualités hydrofuges et d'imperméabilité aux gaz. L'emploi des résines synthétiques permet aujourd'hui de réduire considérablement la consommation des huiles végétales.

Les vernis cellulosiques (nitrocellulose, acétate de cellulose) sèchent beaucoup plus vite que les vernis à l'huile en formant une pellicule solide résistant bien à l'action de l'eau, des gaz, des substances chimiques, de brusques variations de température.

Au cours de ces dernières années le choix des peintures et vernis à base de résines et de solvants synthétiques a considérablement augmenté, ce qui a permis de réduire parallèlement la consommation des huiles végétales. L'industrie fabrique aujourd'hui une grande variété de peintures et vernis nitrocellulosiques, peintures éthylcellulosiques, vernis et peintures-émails à perchlorovinyle, ainsi que des vernis à base de résines glycérophtaliques, pentaphtaliques, uromélaminoformiques, phénolformiques, à époxydes, silico-organiques, à polyuréthanes, etc...

L'enduit et la couche émaillée à base de résine phénolique se distinguent par leur qualité anticorrosive, leur grande résistance aux réactions atmosphériques, à l'eau, aux conditions particulièrement rudes d'un climat tropical où la température et l'humidité de l'air sont fort élevées.

A base de composés silico-organiques on prépare toute une série de peintures et vernis résistant aux hautes températures (450-500 °C).

Les peintures à base d'époxydes sont particulièrement résistantes à l'action de l'eau, de la lumière, de carburants, d'acides et de bases faibles. On utilise des peintures-émulsions à l'acétate de polyvinyle et de peintures et vernis à base du perchlorovinyle ainsi que de produits de polymérisation du chlorure de vinyle avec le chlorure de vinylidène.

Les pigments sont des substances organiques, solubles dans les liants et les diluants, donnant à la pellicule une teinte correspondante tout en lui conservant sa transparence.

Les matières de charge sont des matières inertes que l'on incorpore généralement aux peintures pour diminuer leur prix de revient (oxydes et sels métalliques), parfois aussi pour donner de la souplesse ou de la dureté au film (craie, kaolin, talc, etc...).

Les peintures et vernis aux résines s'emploient de différentes façons: à la brosse, au pistolet, au trempé et arrosage, au rouleau. On commence à utiliser des procédés plus modernes: application par champ électrique de haute tension, pulvérisation sans compresseur et par jets multiples.

b) Colles: classification et usage

Aujourd'hui les colles de types très divers sont utilisées dans beaucoup de branches d'industries. Parmi ces colles certaines sont des composés chimiques (simples ou complexes) qui, par application sous forme d'une mince couche sur deux surfaces contiguës les maintiennent

acollées l'une à l'autre. Les colles permettent d'une façon simple et rapide de réunir les métaux, les matières plastiques, le marbre, la porcelaine, les substances poreuses, le verre, le caoutchouc, les tissus, les cuirs et ceci aussi bien entre eux qu'entre deux matériaux différents. Par conséquent, le collage permet d'appliquer sans rivets ni boulons, sans soudure ni appareillage spécial des matériaux anticorrosifs très variés à surface parfaitement lisse.

On classe les colles suivant leur **composition**: 1) colles d'origine animale, 2) d'origine végétale et 3) colles synthétiques; ou suivant leur **consistance**: 1) colles liquides ou pâteuses, 2) colles en poudre et 3) films adhésifs.

Les colles synthétiques se subdivisent à leur tour en 1) colles à base de résines polycondensées, 2) à base de résines polymérisées et 3) colles mixtes.

La durée de conservation des colles varie suivant la composition, la température et l'humidité du milieu dans lequel elles sont entreposées, depuis quelques mois à plusieurs années.

Afin d'obtenir une parfaite adhésion de deux surfaces, celles-ci doivent satisfaire à un certain nombre de conditions: a) être parfaitement propres de façon à ce que leur mouillabilité soit partout uniforme; b) avoir au moment de la prise le moins possible de forces de tension interne. En outre, les substances adhésives doivent posséder des qualités spéciales: être élastiques, imperméables à l'eau, ne pas modifier sous l'effet de changements de température et sous l'action d'agents chimiques divers pendant le plus longtemps possible leurs qualités mécaniques et physico-chimiques.

Actuellement on prépare des colles à partir de la plupart des polymères synthétiques. Mais il existe encore des colles obtenues à base de composés naturels: albumines animales ou végétales, amidon, caoutchouc naturel, esters de cellulose. Pour coller le caoutchouc on utilise une colle préparée par dissolution du caoutchouc brut dans du benzène ou dans un autre solvant organique. La composition des colles (concentration relative de ses différents éléments constituants) dépend de l'usage auquel on les destine et varie de 3 à 10 parties en poids du solvant pour une partie du mélange. Les colles sont utilisées pour l'imprégnation de tissus (cirés), l'assemblage des divers éléments d'un article (chaussure en caoutchouc) ainsi que pour la fabrication d'objets par trempages répétés de moules spéciaux dans un bain de colle.

On obtient un résultat analogue en utilisant des latex naturels ou synthétiques.

Les colles diffèrent les unes des autres non seulement par leur origine et leur pouvoir adhésif, mais également par leur universalité d'emploi. Au groupe de colles universelles appartiennent entre autres les colles au carbinole BF (solution alcoolique du phénolformique et du polyvinylbutyrène), les colles PY-2 au polyuréthane, les colles VK-32-EM, L-4 aux époxydes, etc... On peut encore classer les colles suivant qu'elles sont constituées d'une seule substance ou de plusieurs

substances différentes. Dans ce cas les divers composants ne devront être mélangés que juste au moment de l'emploi.

Parmi les nombreuses catégories de colles, il en existe qui sont destinées à réunir des pièces qui ne supportent aucune charge extérieure, elles seront dites colles c o n s t r u c t i v e s permettant d'obtenir des collages de forte adhésion et résistant parfaitement bien aux actions de la chaleur et des agents chimiques.

Du point de vue de la solubilité, on distingue les colles solubles soit dans l'alcool, soit dans l'eau, et les colles totalement insolubles (colles sous forme d'émulsions).

Les assemblages par collage reviennent meilleur marché que ceux utilisant le rivetage ; en outre, par cette opération on évite les raillures, bavures, morfils et les forces de résistance sont beaucoup mieux réparties sur les surfaces assemblées. Les assemblages par collage résistent bien aux forces tangentielles agissant par déplacement d'une surface par rapport à l'autre, mais beaucoup moins à celles agissant par décollage ou arrachement.

La classification des colles selon leur mode de solidification (à froid ou à chaud) et le domaine de leur application est représentée dans le tableau 31.

Lorsqu'on est amené à choisir une colle, il faut toujours tenir compte non seulement des qualités physico-chimiques de la colle, mais également des propriétés physiques des matériaux à coller, ainsi que de la grandeur des charges auxquelles les matériaux assemblés auront à supporter. C'est ainsi qu'en augmentant le taux de la résine résolsique dans les colles BF, on accroîtra la résistance de la surface collée à la chaleur, mais on diminuera en même temps l'élasticité du film adhésif et sa résistance aux vibrations. Les colles aux époxydes, tout en possédant de bonnes qualités d'isolation électrique, ont une faible résistance thermique (inférieure à 80 °C). Par contre, les colles à base de composés silico-organiques supportent sans dommage des températures supérieures à 200 °C.

T a b l e a u 31

Matériaux	Principaux types de matières adhésives à utiliser
Papier.	Gel de silice, bitume, amidon, dextrine, résine urée-formaldéhyde, gélatine, caséine, esters de cellulose, esters de polyvinyle.
Bois.	Gélatine, caséine, caséine de soja, albumine du sang, amidon, résine urée-formaldéhyde, résorcine formaldéhyde, phénol formaldéhyde, colles de polyméthylamide.
Tissus.	Ester de polyvinyle, résine urée-formaldéhyde, glycérophtalique, phénol-formaldéhyde, d'acétate de vinyle modifié.
Cuirs.	Esters de cellulose, colles de gutta-percha de polyméthylamide de carbinole, résines de

	phénol-formaldéhyde, d'acétate de polyvinyle modifié.
Matières plastiques.	Résines phénol-formaldéhydes, urée-formaldéhydes, mélamine formaldéhydes, esters de cellulose, acétate de polyvinylamine, colles de polyméthylamide.
Métal sur métal.	Résines époxydes, phénol-formaldéhydes, acétates de polyvinylamine modifiées, colles de carbinole, de polyméthylamine.
Caoutchouc sur métal.	Résines résorcineformaldéhydes, époxydes, acétate de polyvinyle modifiée.
Métal sur verre ou sur matière céramique.	Colles de carbinole, de polyméthylamine, résines polyvinyliques, époxydes, phénol-formaldéhydes, acétates de polyvinylamine modifiées, colles de polyméthylamide.

ANNEXE

La Conférence générale des Poids et Mesures adopta en octobre 1960 le système international SI des unités de mesure, dont nous reproduisons ci-dessous les mesures essentielles avec leurs équivalents employés jusqu'à maintenant.

Tableau

Unités hors système ou anciennes	Unités SI	Unités hors système ou anciennes	Unités SI
	1. Unités de longueur		
1 micron (mc)	1 micromètre mcm	1 angström (Å)	0,1 nanomètre nm
	2. Unités de volume		
1 litre (l)	$1{,}000\,028 \cdot 10^{-3}$ m^3		
	3. Unités de masse		
1 tonne (t)	1000 kg	1 carat	$2 \cdot 10^{-4}$ kg = 0,2 g
1 kg·s^2/m^4	0,9806 N/m^3 (Newton)		
	4. Unités de force		
1 tonne-force (tf; t)	9806,65 N	1 dyne (dyn)	10^{-5} N
	5. Unités d'énergie ou de travail		
1 kilogramme-force mètre (kgf·m; kG·m)	9,80 665 J (joule)	1 calorie à 15° (cal_{15})	4,1855 J
1 kilowatt-heure (kw·h)	$3{,}6 \cdot 10^6$ J	1 électron-volt (eV)	$1{,}60\,207 \cdot 10^{-19}$ J
1 erg (erg)	10^{-7} J	1 kiloélectron-volt (keV)	$1{,}60\,207 \cdot 10^{-16}$ J
1 calorie (cal)	4,1868 J		
1 kilocalorie (kcal)	4186,8 J = = 4,1868 kJ	1 mégaélectron-volt (meV)	$1{,}60\,207 \cdot 10^{-3}$ J

Suite

Unités hors système ou anciennes	Unités SI	Unités hors système ou anciennes	Unités SI
6. Unités de puissance			
1 kgf·m/s (kG·m/s)	9,80 665 watt (W)	1 kcal/h	1,163 W
1 cv	735,499 W	1 cal/s	4,1868 W
1 erg/s	10^{-7} W		
7. Unités de pression			
1 bar (bar)	10^5 N/m²	1 kgf/cm²=1 atm	98 066,5 N/m² ou 9,80 665 N/m²
1 dyne/cm²	0,1 N/m²	1 kgf/m²	
1 mm H_2O	9,80 665 N/m²		
1 mm Hg	133,332 N/m²	1 atm	101 325 N/m²
8. Unités de viscosité dynamique			
1 poise (Po)	0,1 N·s/m²		
1 centipoise (cPo)	0,001 N·s/m²	1 kgf·s/m²	9,80 665 N·s/m²
9. Unités de capacité de chaleur			
1 kcal/(kg·degré)	4186,8 J/(kg·degré)=4,1868 kJ/(kg·degré)	1 cal/(g·degré)	4186,8 J/(kg·degré)=4,1868 kJ/(kg·degré)
10. Unités de quantité de chaleur			
1 kcal/kg	4186,8 J/kg	1 cal/g	4186,8 J/kg
11. Unités de transmission de la chaleur			
1 kcal/(m²·h·degré)	1,1630 W/(m²·degré)	1 cal/(cm²·s·degré)	41 868 W/(m²·degré)

TABLE DES MATIÈRES

Préface 3

Partie I

Introduction 5

Chapitre I. Importance et développement de l'industrie chimique 6
1. Importance de l'industrie chimique 6
2. Principales tendances dans le développement de la technique chimique 7
3. Prix de revient d'un produit chimique et facteurs économiques déterminant la bonne marche d'une entreprise 12

Chapitre II. Matières premières dans l'industrie chimique 16
1. Types et réserves des matières premières . . 16
2. Méthodes d'enrichissement des matières premières 19
3. Utilisation complexe des matières premières 28
4. Remplacement des matières premières d'origine alimentaire par des matières premières d'origine non alimentaire 30
5. L'eau dans l'industrie chimique. 32

Chapitre III. Pouvoir énergétique de l'industrie chimique . . 37
1. Sources d'énergie utilisées en industrie chimique 37
2. Utilisation rationnelle de l'énergie . . . 40

Chapitre IV. Lois essentielles des procédés chimiques . . . 45
1. Bilan matière et bilan énergétique 47
2. Classification des procédés de fabrication d'après l'état physique des matières en réaction 51
3. L'état d'équilibre dans les réactions chimiques 52
4. Vitesse des procédés technologiques 62

5. Emploi de la pression dans l'industrie chimique 79
6. Types et schémas des procédés technologiques 83
Chapitre V. Systèmes homogènes 89
1. Caractéristiques des systèmes homogènes . 89
2. Réactions en chaîne 91
3. Réactions homogènes en phase gazeuse . . . 97
4. Réactions homogènes en phase liquide . . . 98
5. Lois essentielles des réactions homogènes . . 99
Chapitre VI. Processus hétérogènes 106
1. Caractéristiques technico-chimiques des réactions hétérogènes 106
2. Procédés pour augmenter le rendement d'équilibre dans les systèmes hétérogènes 118
3. Vitesse de réaction dans les systèmes hétérogènes 124
Chapitre VII. Réactions à hautes températures et appareils correspondants 132
1. Action des hautes températures comme moyen d'activer les processus chimiques 132
2. Conditions limitant l'application des hautes températures au cours des processus chimiques industriels 138
3. Fours 140
Chapitre VIII. Processus catalytiques et appareillage . 158
1. Importance et usage de la catalyse 158
2. Nature et types de la catalyse 160
3. Réactions catalytiques homogènes et hétérogènes. 164
4. Propriétés et modes de préparation des catalyseurs solides 171
5. Appareillage utilisé pour les réactions catalytiques 173
6. Utilisation des réactions photochimiques, radiochimiques et biochimiques en chimie industrielle 188

Partie II

Préparation des substances inorganiques 191
Chapitre IX. Fabrication de l'acide sulfurique 192
1. Propriétés, utilisations et modes de préparation 192
2. Préparation de l'anhydride sulfureux . . . 195
3. Préparation de l'acide sulfurique par le procédé nitrosé 204
4. Procédé de contact 206
5. Concentration de l'acide sulfurique 215

Chapitre X. Synthèse de l'ammoniac 218
1. L'azote combiné et son rôle dans la nature 218
2. Modes de fixation de l'azote atmosphérique 219
3. Production d'azote et d'oxygène par séparation de l'air liquide 220
4. Préparation de l'hydrogène et du mélange azote-hydrogène pour la synthèse de l'ammoniac 221
5. Synthèse de l'ammoniac 235
Chapitre XI. Fabrication de l'acide nitrique 247
1. Généralités 247
2. Principes physico-chimiques de préparation de l'acide nitrique 248
3. Préparation de l'acide nitrique étendu . . . 257
4. Préparation de l'acide nitrique concentré . . 261
Chapitre XII. Fabrication des sels minéraux, des engrais et des alcalis 267
1. Utilisation des sels minéraux et des engrais 267
2. Préparation des sels minéraux 268
3. Rôle des engrais minéraux en agriculture . . 271
4. Engrais phosphatés 274
5. Engrais azotés 282
6. Engrais potassiques 288
7. Tendances du développement de l'industrie des engrais minéraux 290
8. Soude 291
9. Soude caustique 302
10. Alumine 304
Chapitre XIII. Industries électrochimiques 312
1. Processus électrochimiques. 312
2. Electrolyse des solutions aqueuses. Préparation de chlore et de soude caustique 315
3. Préparation de l'acide chlorhydrique . . . 323
4. Electrolyse des masses fondues. Préparation de l'aluminium. 326
Chapitre XIV. Industries électrothermiques 330
1. Fabrication du carbure de calcium 331
2. Transformation du carbure en cyanamide de calcium 334
3. Préparation du phosphore 334
4. Fabrication de l'acide phosphorique par voie thermique 337
Chapitre XV. Technologie des silicates 339
1. Production et utilisation des silicates . . . 339
2. Préparation des silicates 340
3. Les produits céramiques 350
4. Liants 356
5. Industrie du verre 360

Chapitre XVI. Métallurgie 367
1. Classification des métaux 367
2. Métaux ferreux 370
3. Métaux non ferreux lourds 384
4. Métaux non ferreux légers 399
5. Métaux rares 401

Partie III

Technologie des substances organiques 405
Chapitre XVII. Chimie des combustibles 405
1. Généralités 405
2. Traitement des combustibles solides 407
3. Cokéfaction de la houille 412
4. Gazéification du combustible solide 422
5. Traitement des combustibles liquides (pétrole et dérivés) 435
6. Traitement des combustibles gazeux . . 456
Chapitre XVIII. Synthèse organique 460
1. Introduction 460
2. Synthèses à base de l'oxyde de carbone . . . 463
3. Synthèses à base d'hydrocarbures saturés . . 471
4. Synthèses à base des oléfines et des dioléfines 477
5. Synthèses à base de l'acétylène 487
6. Synthèses à base d'hydrocarbures aromatiques 495
Chapitre XIX. Polimères 506
1. Introduction 506
2. Cellulose : préparation, usage 519
3. Fibres chimiques . . . 529
4. Matières plastiques 541
5. Caoutchouc et gommes 560
6. Vernis et colles 573
Annexe 578